

HEIDELBERGER BEITRÄGE ZUR MINERALOGIE UND PETROGRAPHIE

UNTER MITWIRKUNG VON

C. W. CORRENS
GÖTTINGEN

F. K. DRESCHER-KADEN
HAMBURG

H. STEINMETZ
MÜNCHEN

HERAUSGEGEBEN VON

O. H. ERDMANNSDÖRFFER
HEIDELBERG

DRITTER BAND

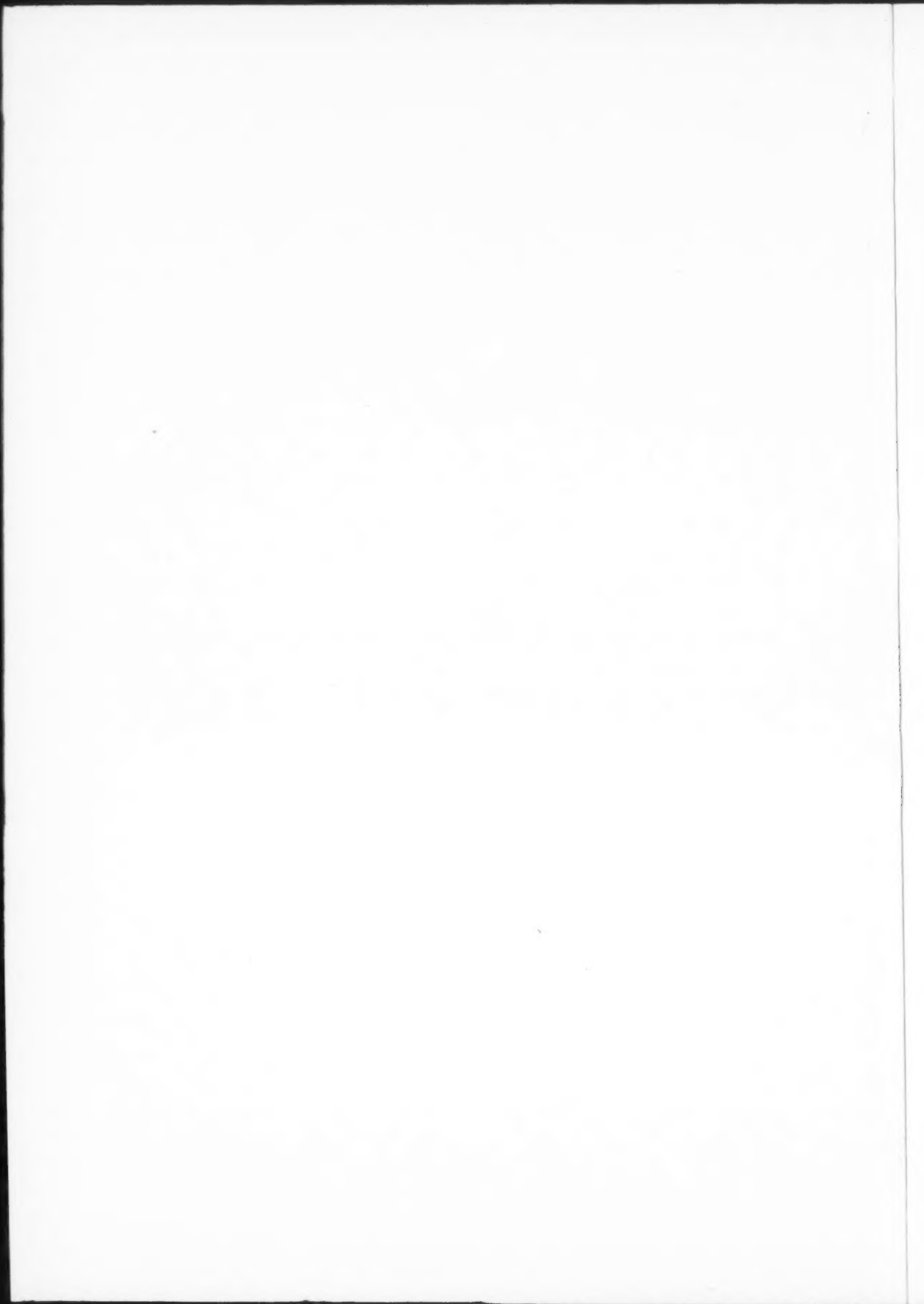
HEFT 5

MIT 18 TEXTABBILDUNGEN



BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
SPRINGER-VERLAG

1953



Aus dem Geologischen Staatsinstitut Hamburg.

Petrographie des süddeutschen Hauptbuntsandsteins.

Von

IDA VALETON.

Mit 8 Textabbildungen.

(Eingegangen am 26. Januar 1953.)

Inhaltsübersicht.

	Seite
Einleitung	335
Petrographische Bearbeitung des süddeutschen Hauptbuntsandsteins	339
A. Korngrößenverteilung	339
B. Mineralbeschreibung und Mineralgehalt	340
1. Hauptbestandteile	340
Sandiger Anteil der Sandsteine	340
a) Quarz und Feldspat S. 340. — b) Glimmer S. 347.	
Tonlagen und toniger Anteil der Sandsteine	349
2. Schwerminerale	350
a) Die durchsichtigen Schwerminerale S. 350. — b) Undurchsichtige Schwerminerale S. 353. — c) Verhältnis durchsichtiger/opaker Schwerminerale S. 354.	
d) Abhängigkeit der Schwermineralzusammensetzung von der Korngröße S. 356. — e) Abhängigkeit der Schwermineralverteilung von der vertikalen und der horizontalen Ausbreitung des mittleren Buntsandsteins S. 356. — f) Verhältnis Schwerminerale/Leichtminerale S. 357.	
C. Korngestalt und Rundungsgrad der Körner	357
D. Zuordnung der Veränderungen zu bestimmten Vorgängen	358
1. Prädiagenetische Verwitterung	358
2. Diagenese	359
a) Diagenetische Veränderungen in den Sandsteinen mit quarzitischem Bindemittel S. 360. — b) Diagenetische Veränderungen in Sandsteinen mit eisenoxydischem Bindemittel S. 360.	
3. Postdiagenetische Veränderungen	361
a) Veränderungen durch das Grundwasser	361
b) Veränderungen durch Oberflächenverwitterung	364
Zusammenfassung	365

Einleitung.

Die Untersuchungen über die petrographische Zusammensetzung des Buntsandsteins hatten in erster Linie das *Ziel*, die postdiagenetischen Grundwasservorgänge und die dadurch bedingten mineralogischen Veränderungen zu klären. Immer zahlreichere Beobachtungen in verschiedensten Gesteinen zeigten, daß Tiefbohrungsproben und Oberflächengesteine derselben stratigraphischen und faziellen Ausbildung verschiedene mechanische und mineralogische Eigenschaften besitzen können. Es müssen daher nach der Diagenese durch Grundwasser und Oberflächenverwitterung erhebliche Umbildungsvorgänge in Form von Mineralauflösung und -neubildung im Gestein vor sich gegangen sein, die sorgfältig von primärer Mineralzusammensetzung und deren Veränderung bis zur Diagenese einschließlich getrennt werden müssen. Die Ein-

wirkung des Grundwassers auf ein Gestein kann nur richtig aus der Kenntnis der mechanischen Komponente eines Sedimentes, der prädiagenetischen Verwitterungsvorgänge und der diagenetischen Veränderungen nach der Ablagerung des klastischen Anteils verstanden werden. Vor Beschäftigung mit den Verwitterungsvorgängen ist es also erforderlich, den klastischen Anteil und die Vorgänge vor der postdiagenetischen Verwitterung zu untersuchen. Dabei haben folgende Teilprobleme eine besondere Bearbeitung erfahren:

I. Zusammensetzung des klastischen Anteils.

II. Veränderungen des klastischen Anteils durch: 1. prädiagenetische Verwitterung, 2. Diagenese, 3. postdiagenetische Veränderungen: a) durch Grundwasser, b) durch Oberflächenverwitterung.

Unter „klastischem Anteil“ werden die Gesteins- und Mineralpartikel, die nach mechanischer Zerkleinerung bei Abtragung und Transport abgelagert wurden, verstanden.

Als „prädiagenetische Verwitterung“ werden Verwitterungsvorgänge im Abtragungsgebiet, während Transport und Sedimentation bis zum Augenblick der Einbettung, bezeichnet.

Zur „Diagenese“ werden Veränderungen, die sich nach Abschluß der Sedimentation, aber vor Wiederheraushebung an die Oberfläche abgespielt haben, gerechnet.

Unter „postdiagenetischen Veränderungen“ werden Grundwassertätigkeit und Oberflächenverwitterung nach Heraushebung in den Abtragungsbereich zusammengefaßt.

Folgende Proben wurden einer eingehenden petrographischen Bearbeitung unterzogen:

Beckeninneres: Tiefbohrung:	Obernburg/Main	insgesamt 70 Proben
	(davon standen die weiß gefärbten Proben	
	unter Grundwassereinfluß)	
Oberflächenproben:	Hirschhorn/Neckar	12 Proben
	Amorbach	1 Probe
	Gambach/Main	1 Probe
Beckenränder: Oberflächenproben:	Kulmbach/Oberfranken	6 Proben
	Schramberg/Schwarzwald	3 Proben
	Freudenstadt/Schwarzwald	4 Proben
	Hundseck/Schwarzwald	1 Probe
	Hardenberg/Haardt	3 Proben

Profile der Aufschlüsse siehe am Schluß.

Wurden mehrere Proben eines Profils untersucht, so wurden diese mit durchlaufenden Nummern versehen. Bei den Proben der Bohrung Obernburg wurde hinter die Nummer noch die Teufe in Metern gesetzt.

Die wenigen Proben, die von den randnahen Gebieten untersucht wurden, können nur einen ungefähren Überblick über die sicher sehr differenzierte Randfazies verleihen. Es ist auch nicht im Sinne der Arbeit, Einzelheiten über Faziesdifferenzierung zu diskutieren.

Über *stratigraphische Gliederung* und *fazielle Ausbildung* des süddeutschen Buntsandsteins und seine Geröllführung und Geröllzusammensetzung wurde eine große Anzahl von Arbeiten verfaßt, die in der Habilitationsschrift von STRIGEL „Der Süddeutsche Buntsandstein“ (1929) diskutiert wurden. Seither sind einige weitere Arbeiten auf diesem Gebiet erschienen, die im Literaturverzeichnis aufgeführt sind.

Danach ist über die fazielle Ausbildung des süddeutschen Buntsandsteins folgendes bekanntgeworden: Die paläogeographischen Grenzen des mittleren Buntsandsteins greifen im Westen, Süden und Osten über die Grenzen des unteren Buntsandsteins auf die Abtragungsgebiete über. Die größte Mächtigkeit wird in einer NNO-SSW-streichenden Tiefenfurche im Bereich der nördlichen Vogesen, des Odenwaldes, des Spessarts und der Rhön mit 300—400 m erreicht. Die nach petrographischen Gesichtspunkten durchgeführte stratigraphische Gliederung beruht auf der Einschaltung von Geröllhorizonten, die von den Beckenrändern zum Teil weit in das Innere reichen.

sm_{c1} unterer Hauptbuntsandstein = unterer Geröllhorizont (Ecksches Konglomerat = Kulmbacher Konglomerat).

sm_2 mittlerer Hauptbuntsandstein.

sm_{c2} oberer Hauptbuntsandstein = oberer Geröllhorizont (Fels sandstein).

Im Beckeninneren kann ein ständiger Wechsel zwischen Sandsteinen, Tonen und Glimmerlagen beobachtet werden, wobei die Sandsteine entschiedene Vorherrschaft besitzen. Geröllagen sind im unteren und oberen Geröllhorizont nur vereinzelt vertreten. Je nach Diagenese oder Verwitterung kann die Farbe der Sandsteine, Tone und Glimmerlagen in verschiedenen Schattierungen des Rot, Braun, Grün oder Weiß spielen. Die Festigkeit dieser Sandsteine ist durch eine kräftige Diagenese meist so groß, daß sie sich nicht mit der Hand zerkleinern lassen, manchmal sogar im Holzmörser schwer aufzubereiten sind.

In den Randzonen, im Süden an der Vindelizischen Schwelle und im Westen an der Gallischen Schwelle treten auch im mittleren Hauptbuntsandstein Geröllhorizonte auf. Der Rundungsgrad ist im sm_{c1} schlecht, im sm_{c2} gut, er scheint also von unten nach oben zuzunehmen. Aus Beobachtungen der Korngrößenverteilungen schließt STRIGEL auf eine Schüttung im rechtsrheinischen Buntsandstein von der Vindelizischen Schwelle im SW nach NO. Ton- und Glimmerzwischenschaltungen sind hier nur ganz vereinzelt zu beobachten. Die Färbung der Schichten ist fast ausschließlich rot. Nur in dem oberen Teil des sm_2 ist Schichtung durch einen schwachen Farbwechsel in verschiedenen Rottönen zu beobachten. Zum Teil fehlt den Sandsteinen das Bindemittel, so daß sie in der Hand zerfallen.

Im Osten lieferte die Böhmisches Masse das Schuttmaterial. Bei Kulmbach fällt der häufige Wechsel zwischen Sandsteinen, Tonen und Glimmerlagen auf. Auch ist hier ein deutlicher Wechsel von roten und grünen Lagen besonders im sm_{c1} und sm_{c2} ausgebildet. Das Bindemittel fehlt zum Teil, so daß man sich in manchen Aufschlüssen in eine diluviale Sandwüste versetzt glaubt.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß helle, weiß oder grün gefärbte Lagen bevorzugt in Gebieten auftreten, in denen zwischen den Sandsteinen Ton- und Glimmerzwischenschaltungen vorhanden sind.

Über die *Petrographie* des mittleren Buntsandsteins war bisher folgendes bekannt:

In den Konglomeratlagen und Geröllhorizonten fanden sich an groben Komponenten Reste des alten kristallinen Grundgebirges, wie Granit, Quarz, verschiedene Gneise, und Überreste des Paläozoikums, wie Grauwacke, Tonschiefer und Kiesel-schiefer, zum Teil mit bestimm-baren Graptolithen des Silurs. STRIGEL betont den Feldspatreichtum in den rand-nahen Gebieten des Westens, während

seiner Ansicht nach der Feldspatgehalt zum Beckeninneren hin abnimmt. Ein genaues Verhältnis zwischen Quarz und Feldspat wird von ihm nicht angegeben. HOPPE (1926) schätzt im Odenwald das Quarz-Feldspatverhältnis zu:

su_1	su_2	sm_1			sm_2	sm_3	so_1
		sm_1	sm_2	sm_3	sm_4	sm_5	
(2—8) : 1 wechselnd	6—1 (6—10) : 1	>12—1 (6—10) : 1	>12—1 (6—10) : 1	(4—8) und mehr : 1	fast nur Quarz	nur Quarz	12 : 1 Plat- tensandstein

Der Feldspatgehalt bestehe aus Orthoklas und Plagioklas, deren Erhaltungszustand so schlecht sei, daß der Orthoklas nur selten noch klar angetroffen werde, und beim Plagioklas seien Spaltrisse im allgemeinen nicht mehr zu erkennen. Bei der Verwitterung sei die Neubildung von Kaolinit, Muskovit und Tonsubstanz am häufigsten. Neubildung von Kalkspat, Epidot und Chlorit trete dabei zurück. Nach HOPPE ist der Glimmergehalt in den unteren Teilen des mittleren Buntsandsteins größer als in den oberen. Er beobachtete hauptsächlich Muskovit, daneben auch vereinzelt Biotit, welcher Ausbleichungs- und Chloritisierungserscheinungen zeigte. An Schwermineralen fand er Zirkon, Turmalin und Rutil, unter denen Zirkon am häufigsten und Rutil am seltensten auftrete. An diagenetischen Vorgängen beobachteten HOPPE und WEISS (1915) im *su* Ausfällung von sekundärer Kieselsäure, die vorwiegend in grobkörnigen Sandsteinen unter Meidung der ferritischen Masse stattfände. HOPPE und WEISS glauben, daß ursprünglich alle Sandsteine gleich intensiv gefärbt waren und WEISS erklärt die Entfärbung im *su* durch einfachen Abtransport der Eisenlösungen. Eingehende Untersuchung erfahren bei WEISS wie bei HOPPE die Lager oder Lagerpaare. Diesen Begriff prägten die beiden Autoren für eine Feinschichtung, die durch Korngrößenunterschiede entsteht.

Methodik der Durchführung. Das Material wurde zum Teil im Dünnschliff untersucht, zum Teil nach Aufbereitung verschiedenen Untersuchungsmethoden zugeführt. Die Aufbereitung erfolgte durch Zerklopfen der Sandsteine auf einer weichen Unterlage und Zerkleinern in einem Holzmörser mit einem Holzpistill. Um Zerbrechen einzelner Kristalle in sich zu vermeiden, wurde die feine Komponente ständig abgesiebt. Um den Anteil der einzelnen Mineralkomponenten an der Zusammensetzung der Sandsteine und Tone festzustellen, wurden sie zur Ermittlung der Korngrößenverteilung der Sieb- und Schlämmanalyse unterzogen. Der Mineralgehalt der feineren Fraktionen wurde mit Hilfe der Röntgenanalyse bestimmt. Die Schwerminerale wurden wie üblich mit Bromoform abgetrennt und optisch bestimmt. Die Unterscheidung der Feldspäte untereinander und dieser von Quarz wurde durch Auszählen eines auf Gelatine aufgestreuten Körnerpräparates unter Verwendung verschiedener Brechungsflüssigkeiten durchgeführt (FAIRBAIRN 1943). Die durch Eisenoxyd rot gefärbten Proben wurden zu diesem Zweck mit verdünnter HCl gekocht. Die Abtrennung der Glimmer gelang durch horizontales Schütteln des aufbereiteten Materials auf glatter Unterlage, wobei die blättchenförmigen Minerale liegen blieben, während die runden Körner weggerollt wurden. Die röntgenographische Bestimmung der Fraktionen unter 0,06 mm \varnothing erfolgte aus Pulveraufnahmen mit einer normalen Debye-Kamera und aus Basisreflexaufnahmen mit der Vakuumkamera.

Um die Genauigkeit der quantitativen Bestimmungsmethode von Quarz, Feldspat und Glimmer durch Auszählen in verschiedenen Brechungsflüssigkeiten festzustellen, wurden verschiedene Proben doppelt ausgezählt. Als Beispiel seien 2 Kontrollen von Material aus Hirschhorn angeführt. Es ergab sich:

Minerale	Probe 1		Probe 2	
Quarz	63,7	64,5	67,1	67,0
Feldspat	24,3	23,0	23,0	24,6
Glimmer und SM	1,0	1,1	0,5	1,1
Nicht ausgezählt	11,0	11,4	8,9	7,3

Wie aus den angegebenen Zahlenwerten hervorgeht, schwankt der Fehlerbetrag um $\pm 1\%$.

Petrographische Bearbeitung des süddeutschen Hauptbuntsandsteins.

A. Korngrößenverteilung.

Im Beckeninneren lassen sich makroskopisch 3 Sandsteintypen erkennen, die sich durch Korngrößenverteilung und Lage des Korngrößenmaximums unterscheiden:

1. eisenoxydische Sandsteine,
2. quarzitisches Sandsteine,
3. chloritische Sandsteine.

1. *Eisenoxydische Sandsteine* erscheinen makroskopisch als dunkelrote, weiche, sehr feinkörnige Gesteine. Im Dünnschliff kann ein ständiger Wechsel zwischen feinkörnigen und grobkörnigen Lagen, deren Mächtigkeit in der Größenordnung von Millimetern liegt, festgestellt werden. Die Korngrößenverteilungsdaten geben einen Querschnitt durch fein- und grobkörnige Lagen wieder. Das Korngrößenmaximum dieser Sandsteine liegt zwischen 0,06—0,2 mm \varnothing . Nach den kleinen Korngrößen fällt die Kurve nur sehr allmählich ab, da der Anteil unter 0,06 mm \varnothing mit 20 und mehr Prozent außerordentlich groß ist. Zu diesen Sandsteinen gehören die Proben: Obernburg: 33/74 m, 27/62 m, 18/43 m, 25/55 m, 49/106 m, 59/142 m.

2. *Die quarzitisches Sandsteine* sind hellrote, sehr harte und grobkörnige Gesteine. Eine ausgesprochene Feinschichtung ist bei ihnen nicht zu beobachten. Ihr Korngrößenmaximum liegt zwischen 0,2—0,4 mm \varnothing , und die feinkörnige Komponente unter 0,06 mm \varnothing ist nur mit 10 und weniger Prozent beteiligt. Folgende Sandsteine gehören hierzu: Obernburg: 10/31,5 m, 50/110 m, 51/112 m, 55/121,5 m, 56/125 m, 60/145,5 m, 70/165 m.

3. *Zwischen diesen Sandsteinen* stehen makroskopisch weiche, mittelkörnige Gesteine von bräunlicher bis weißer Farbe, die wie die eisenoxydischen Sandsteine eine ausgesprochene Feinschichtung aufweisen. Ihr Korngrößenmaximum schwankt zwischen 0,1—0,4 mm \varnothing , und der Gehalt an feinkörnigem Material ist nicht ganz so groß, wie der der eisenoxydischen Sandsteine; er beträgt zwischen 10 und 20%. Diese Sandsteine besitzen ein vorwiegend chloritisches Bindemittel.

In den Randgebieten wurden Sandsteine, die teilweise Gerölle führten, untersucht. Wie aus Tabelle 12a—b hervorgeht, sind die Sandsteine der randnahen Gebiete im allgemeinen unter Herausbildung eines Korngrößenmaximums gut

sortiert. Sie besitzen viel gröberes Korn. Das Maximum liegt zwischen 0,2 bis 1,0 mm \varnothing . Eine Einteilung in bestimmte Sandsteintypen nach Korngröße und Kornverteilung ist bei ihnen nicht möglich.

B. Mineralbeschreibung und Mineralgehalt.

1. Hauptbestandteile.

Der *klastische Mineralanteil* ist sehr arm an Mineralarten; es sind nur Quarz, Orthoklas, saurer Plagioklas und Glimmer vertreten. Minerale wie basischer Plagioklas, Hornblende, Augit und Olivin fehlen. Bei der Untersuchung der klastischen Komponente interessierte, ob durch den Vorgang des Transportes eine Differenzierung des Materials stattgefunden hat und welche Vorgänge für diese Materialdifferenzierung verantwortlich zu machen sind. Es wurden daher die Verhältnisse der einzelnen Minerale in Abhängigkeit von verschiedenen Gesteinseigenschaften untersucht.

Sandiger Anteil der Sandsteine.

a) Quarz und Feldspat.

Der *Quarz* ist meist klar und nur selten mit Einschlüssen durchsetzt. Neben diesen normalen Quarzen kommen selten auch undulös auslöschende Kristalle vor. Auch quarzitisches Aggregate aus verschiedenen orientierten Quarzkörnern treten in einzelnen Schriffen auf. In den verschiedenen Sandsteintypen haben die Quarze verschiedene Veränderungen erfahren:

1. Veränderungen der Korngestalt,
2. Veränderungen der Oxydhäute um die Quarze.

Die heutige Korngestalt der Quarze entspricht nicht mehr der durch den Transport entstandenen Kornform. Im Beckeninneren zeigen die Quarze der feinkörnigen, glimmerreichen Sandsteine Auflösungserscheinungen in Form von leichten bis tiefen Korrosionsbuchten, die in den chloritischen Sandsteinen noch weit stärker sein können, so daß hier manchmal nur noch kleine Relikte von Quarzen übrig bleiben (Abb. 1). In den grobkörnigen glimmerarmen Sandsteinen dagegen kommen fast keine korrodierten Quarze vor, sondern diese sind unter Bildung eines klaren, meist einschlußfreien Saumes gleicher Orientierung weitergewachsen. Der Anwachsraum kann breiter als der Durchmesser der Körner werden, so daß die primären klastischen Komponenten weit voneinander getrennt liegen. In den durchweg gröberen randnahen Gesteinen sind die Quarze in Sandsteinen mit feinkörniger Zwischenmasse zum Teil weitergewachsen, zum Teil korrodiert, während sie in den Sandsteinen ohne feinkörnige Zwischenmasse leicht bis stark korrodiert sind.

Um alle klastischen Komponenten waren ursprünglich dünne Eisenoxydhäute ausgebildet, die in den feinkörnigen, glimmerreichen Sandsteinen als dicke, rote Rinden um die Quarze erhalten sind. In den grobkörnigen glimmerarmen Sedimenten fehlen sie dagegen fast ganz. In den chloritischen Sandsteinen sind die Quarze in einzelnen Gesteinspartien von einer dünnen roten Eisenoxydhaut eingehüllt. Weitaus häufiger aber ist das Fehlen dieser Überzüge. Dann zeichnen sich die Quarze nur durch dunkle Trübung an der Oberfläche aus, da sich in den vielen kleinen Ätzgrübchen Erzausscheidungen festgesetzt haben.

In den Gesteinen des Beckeninneren und der Randgebiete, die unter Verwitterungseinfluß standen, sind die roten Häute teils erhalten, teils sind sie in einen farblosen bis hellgrünen Chlorit-Kaolinit-Filz umgewandelt worden.

Die *Feldspäte und ihre Neubildungen*. Der mengenmäßige Anteil der Feldspäte in den einzelnen Gesteinen wurde mit Hilfe der Lichtbrechungsmethode bestimmt. Dabei ließen sich folgende Varietäten ausgliedern: Kalifeldspat und saurer Plagioklas. Um den An-Gehalt der Plagioklase zu bestimmen, wurden diese aus Körnerpräparaten herauspräpariert und $n_{\alpha'}$ der Spaltblättchen bestimmt, das zwischen 1,528 und 1,540 schwankt. Der Lichtbrechung entsprechend

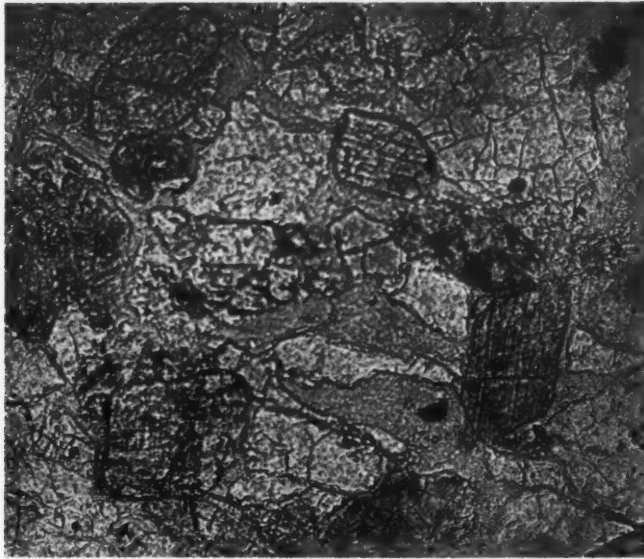


Abb. 1. Starke Korrosion von Quarz und Feldspat in Sandsteinen mit chloritischem Bindemittel. Obernburg 65/154,5 m, Vergr. 1:108.

handelt es sich um Plagioklase mit 0—30% An, wobei die häufigste Zusammensetzung zwischen 20—30% An liegt. Feldspäte mit einem höheren An-Gehalt konnten nicht mehr nachgewiesen werden.

Da der *Kalifeldspat* meist klar oder durch submikroskopische Einlagerungen nur leicht getrübt war, also im ganzen noch einen recht frischen Eindruck machte, konnte er einer genaueren Bestimmung mit dem Universaldrehtisch unterzogen werden. Dabei zeigte sich ein allgemeines Vorherrschen von unverzwillingten Kalifeldspäten (mikroskopisch keine Verzwillingung erkennbar). Ein großer Teil besitzt eine Auslöschung von $\alpha/010$ zwischen 10 und 20°, der Achsenwinkel $2V$ dieser Feldspäte schwankt zwischen 60 und 83°. Es handelt sich demnach um unverzwillingten Mikroklin. Dieser weist häufig perthitische Einlagerungen nach 010 oder 110 auf. Neben diesen Mikroklinen kommen echte Orthoklase mit einer Auslöschung $\alpha/010 \sim 0$ und $2V \sim 60^\circ$ vor. In geringer Menge treten auch primär fein verzwillingte Mikrokline auf, die meist sehr frisch und gut erhalten sind. Die quantitative Verteilung von verzwillingten Mikroklinen, unverzwillingten Mikroklinen und Orthoklasen kann nur sehr überschlagsmäßig abgeschätzt werden und ergibt:

Probe		Ver- zwilligte Mikrokline	Unver- zwilligte Mikrokline	Orthoklas
Obernburg	6	10	50	40
Obernburg	60	10	50	40
Obernburg	70	10	50	40
Hirschhorn	5	10	50	40
Felssandstein				
Hölle	5	10	45	45
Kugelsandstein				
Kulmbach	5	10	45	45
<i>sm_{c1}</i> Sankenbachtal		10	45	45
<i>sm₂</i> Rahnfelsen		—	50	50

Sekundäres Weiterwachsen der Kalifeldspäte: In vielen Sandsteinen — vor allem in den quarzitischen — sind die Kalifeldspäte unter *Ergänzung* ihrer Kristallgestalt bei der Diagenese weitergewachsen.

Beim Orthoklas zeigt der sekundär angewachsene Teil gleiche Orientierung und einheitliches Auslöschverhalten. Bei manchen primär unzerzwilligten Mikroklinen dagegen besitzt der Anwachssaum eine intensive Mikroklinvergitterung, wie aus Abb. 2 ersichtlich wird.

Die *Plagioklase* waren meist durch Verwitterungseinflüsse und submikroskopische Einlagerungen so getrübt, daß an ihnen keine exakte Dunkelstellung mehr erreicht werden konnte, also eine genaue Drehtischanalyse nicht mehr möglich war. Ein sekundäres Weiterwachsen der Plagioklase wurde von mir nicht beobachtet. Es kommt daher sicher in weit geringerem Umfange als bei den Orthoklasen vor.

Die Feldspäte haben in den verschiedenen Sandsteinen *Veränderungen* erfahren, und zwar in bezug auf

1. Korngestalt,
2. Eisenoxydhäute,
3. Grad der Zersetzung.

In den eisenoxydischen Sandsteinen von Obernburg zeigen auch die Feldspäte Korrosionserscheinungen. Sie sind von einer dicken Eisenoxydrinde eingehüllt und weisen keine stärkeren Zersetzungserscheinungen auf.

In den quarzitischen Sandsteinen sind die Feldspäte gut gerundet. Die roten Häute sind meist sehr dünn oder fehlen. Stellenweise kommt starke Zersetzung der Feldspäte vor. Jedoch ist die sekundäre Zersetzung hier weit geringer als in den folgenden chloritischen Sandsteinen. Ein Teil der Feldspäte ist weitergewachsen. In Sandsteinen weitergewachsene Feldspäte wurden auch von GILBERT (1949) und HEALD MILTON (1950) beobachtet.

Die Feldspäte der chloritischen Sandsteine weisen weitgehende Auflösung und Zersetzung auf. An Stellen geringerer sekundärer Veränderungen besitzen die Feldspäte rote Oxydhäute, dagegen fehlen sie an Stellen stärkerer Neubildungen. Hier sind auch die Feldspäte stark zersetzt in Chlorit oder ein Gemisch aus Chlorit, Kaolinit und Serizit. Die Umwandlung der Feldspäte zu Chlorit erfolgt entlang der Spaltrisse. In manchen Chloritpartien sind nur noch einzelne Feldspatrelikte (Abb. 1).

In den Oberflächenproben von Hirschhorn sind im Gegensatz zu den Gesteinen der Tiefbohrung Obernburg die Feldspäte aller Gesteine nicht so frisch, sondern sie zeigen beginnende Umwandlung in Serizit, Kaolinit und Chlorit.

In den größeren randnahen Sandsteinen sind die Feldspäte teils korrodiert, teils weitergewachsen. Sie sind zum großen Teil stark zersetzt, in manchen Gesteinen aber auch außerordentlich frisch.

α) Abhängigkeit des Verhältnisses Quarz/Feldspat in einem Gestein von der Korngröße. Bei der Bearbeitung der Probe 60/145,5 m Obernburg ergab sich ein Gesamtgehalt an Quarz von 67,6%, Feldspat 18,0%, Glimmer 1,4%, nicht ausgezählt, da zu klein, 3,0%. Dabei sind Quarz und Feldspat nicht gleichmäßig über alle Korngrößen des Sandsteins verteilt, sondern mit zunehmender Korngröße steigt der Quarzgehalt, während der Feldspatgehalt sinkt. Das Quarzmaximum liegt in den größten Fraktionen. Das Feldspatmaximum liegt in den feineren Fraktionen (Abb. 3).

Es besteht offensichtlich eine ganz bestimmte Gesetzmäßigkeit in der Verteilung der einzelnen Hauptbestandteile in einem Gestein, die durch eine oder durch das Zusammenwirken mehrerer Ursachen bedingt sein kann. Um dieser Frage näherzukommen, wurde die vertikale und horizontale Verbreitung von Quarz und Feldspat im süddeutschen Buntsandsteinbecken und außerdem die Beziehungen des Quarz/Feldspatverhältnisses zur Korngrößenverteilung überprüft.

β) Beständigkeit des Quarz/Feldspatverhältnisses in einem Profil. Es wurde eine Serie von Sandsteinen aus dem Profil Obernburg (sm₂) untersucht. Auch in bezug auf Feldspatgehalt und Feldspatverteilung lassen sich 3 Gruppen unterscheiden (Tabelle 1, 12a).

1. Bei Sandsteinen mit *eisenoxydischem Bindemittel* schwankt der Feldspatgehalt zwischen 14—24%. Die Verteilung der Feldspäte über die einzelnen Korngrößen zeigt ein Maximum in den kleinen Fraktionen, jedoch ist der Feldspatabfall zu den großen Korngrößen sehr flach.

2. In den groben, *quarzitischen Sandsteinen* beträgt der Feldspatgehalt 18—20%. Dabei ist die Verteilung der Feldspäte über die einzelnen Korngrößen mit einem deutlichen Maximum in den kleinen und einem Minimum in den groben Fraktionen ausgezeichnet. Der Feldspat erreicht in den kleinen Korngrößen 25—40%, während er in den größten Fraktionen mit weniger als 10%



Abb. 2. Unverzwillingter Mikroklin mit Anwachsstreifen, der eine Mikroklinvergitterung zeigt. Hirschhorn 5. Vergr. 1:277.

vertreten ist. Der Feldspatabfall zu den großen Korngrößen ist also steiler als in den feinkörnigeren, eisenoxydischen Sandsteinen.

3. Die Sandsteine mit *chloritischem Bindemittel* unterscheiden sich ausgesprochen von den beiden vorher beschriebenen Sandsteintypen durch Feldspatgehalt und Feldspatverteilung. Der Feldspatgehalt ist mit 23—28% außerordentlich groß. Der Feldspat erfährt in den kleinsten Fraktionen eine Anreicherung bis über 50%, während der Quarz die groben Fraktionen mit über 90% fast ganz beherrscht. In diesen Sandsteinen unterlag der Feldspat durch Grundwassereinwirkung einer starken Verwitterung und dadurch bedingten Zerkleinerung, so daß hier die durch den Transport hervorgerufenen Gesetzmäßigkeiten von sekundären Vorgängen überprägt wurden.

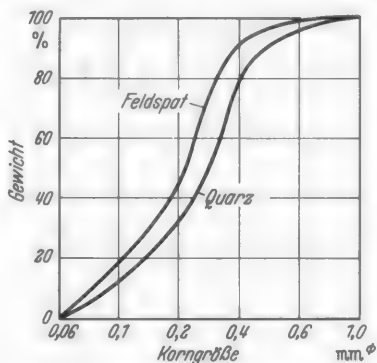


Abb. 3. Beziehungen zwischen Korngröße und Quarz- und Feldspatgehalt. Sandstein: Obernburg 60/145,5 m.

γ) Regionale Verbreitung von Quarz und Feldspat. Um zu zeigen, daß dieselben Gesetzmäßigkeiten in der Verteilung von Quarz und Feldspat auch in anderen Profilen des Beckeninneren bestehen, wurden einige Proben aus dem Profil Hirschhorn untersucht, die durchschnittlich die gleichen Quarz/Feldspatwerte und auch die gleichen Gesetzmäßigkeiten in der Verteilung von Quarz und Feldspat über die verschiedenen Korngrößen aufweisen (Tabelle 2, 12a).

Aus den randnahen Gebieten wurden Sandsteine aus der Haardt, dem Schwarzwald und der Oberpfalz untersucht (Tabelle 3).

Der Feldspatgehalt der westlichen und südwestlichen Randgebiete schwankt zwischen 7—20%, dagegen betragen die Feldspatgehalte am östlichen Beckenrand zwischen 15—42%. Die Verteilung der Feldspäte über die verschiedenen Korngrößen der einzelnen Sandsteine erfolgte auch hier wie in den beckeninneren Sandsteinen mit einem Feldspatmaximum in den kleinen Korngrößen, wie einige Proben aus dem Profil Sankenbachtal zeigen; nur sind die Werte hier noch nicht so ausgeglichen wie im Beckeninneren.

Die Sandsteine verschiedener paläogeographischer Lage weisen also verschiedene Feldspatgehalte auf. Vergleicht man die Feldspatwerte miteinander und verwendet den Wert der Analyse Obernburg 10/31,5 m als Bezugsgröße, so

Tabelle 1. Quarz- und Feldspatverteilung im Profil Obernburg.

Gew.-%	Eisenoxydische Sandsteine				Quarzitische Sandsteine			Chloritische Sandsteine				
	18/43 m	27/62 m	33/74 m	68/160,5 m	51/112 m	56/125 m	110/145,5 m	69/163,5 m	65/154 m	12/35 m	28/63 m	10/31,5 m
Feldspat	18	17	14	24	18	18	18	25	26	28	16	23
Quarz	66	73	59	68	69	71	68	64	67	63	60	75
Glimmer	2	2	0	1	1	1	1	3	2	1	1	1
Nicht ausgezählt . .	14	8	21	7	12	10	13	8	5	8	23	1

Tabelle 2. Quarz- und Feldspatverteilung im Profil Hirschhorn.

Gew.-% ausgezählter Korngrößen	Hirschhorn 1 %	Hirschhorn 3 %	Hirschhorn 4 %	Hirschhorn 12 %
Feldspat	23,9	24,6	22,1	29,1
Quarz	64,5	67,0	64,9	61,2
Glimmer, Bas. Feldspat, SM. .	1,1	1,1	2,3	1,8
Nicht ausgezählt	11,4	7,3	10,7	7,9

Tabelle 3. Quarz- und Feldspatverteilung in den randnahen Gebieten.

Gew.-%	sm_{c_1} Haardt	sm_2 Haardt	sm_{c_3} Haardt	sm_{c_1} Schramberg	sm_{c_3} Schramberg	sm_{c_1} oberer Teil Sankenbachtal	sm_{c_1} unterer Teil Sankenbachtal	sm Sankenbachtal	sm_{c_2} Sankenbachtal	Feldsandstein Hölle/Kulmbach	Feldsandstein 4 Hölle/Kulmbach	Kugelsandstein 5 Hölle/Kulmbach	Konglomerat Kessel/Kulmbach
Feldspat	19,8	11,1	14,4	17,9	14,7	19,0	14,5	19,0	7,2	42,1	34,5	35,2	14,9
Quarz	72,9	72,3	82,7	79,2	80,8	75,1	79,6	63,1	92,2	52,4	61,1	56,7	83,1
Glimmer	2,3	1,3	1,2	2,2	4,2	2,4	1,2	9,8	0,4	1,7	1,0	2,5	1,2
Nicht ausgezählt .	5,0	15,3	1,7	0,7	0,3	3,5	4,7	8,1	0,2	3,8	3,4	5,6	0,8

ergibt sich für die Sandsteine am Rande der Böhmisches Masse ein sehr hoher Feldspatgehalt, während die Sandsteine des Schwarzwaldes und der Haardt einen geringen Feldspatwert besitzen (vgl. Tabelle 1, 2 und 3).

Dabei ist eine spezifische Veränderung des Feldspatgehaltes in den verschiedenen Profilen von unten nach oben nicht wahrzunehmen.

Nachdem die Feldspatwerte am Westrand durchschnittlich niedriger als im Beckeninneren sind, kann eine Abnahme des Feldspatgehaltes vom Südwestrand zur Mitte nicht festgestellt werden, wie STRIGEL (1929, S. 139, 164) meinte. Dort, wo die Feldspatgehalte gering sind, ist der Sandstein sehr mächtig entwickelt. Einschaltungen von Glimmer- und Tonlagen fehlen. Dagegen findet man in Gebieten mit sehr hohen Feldspatwerten eine häufige Unterbrechung der Sandsteinlagen durch Glimmer- und Toneinschaltungen.

5) Abhängigkeit des Verhältnisses Orthoklas/Plagioklas von der regionalen Verbreitung. In der Tabelle 4 werden die Verhältnismerte Orthoklas/Plagioklas dargestellt.

Tabelle 4. Verhältnis Orthoklas/Plagioklas im mittleren Buntsandstein Süddeutschlands.

Obernburg	10/31,5 m	12/35 m	25/55 m	49/106 m	59/142 m	65/154 m	69/163,5 m	70/165 m
Orthoklas/Plagioklas	1:0,4	1:0,5	1:0,7	1:0,8	1:0,5	1:1	1:0,5	1:0,3

	Unt. sm_{c_1} Sankenbachtal	Ob. sm_{c_1} Sankenbachtal	sm_2 Sankenbachtal	sm_{c_3} Sankenbachtal	Schramberg sm_{c_1}	Schramberg sm_{c_3}	Haardt sm_{c_1}	Haardt sm_2	Haardt sm_{c_2}	Hölle/Kulmbach Feldsandstein	Hölle/Kulmbach Feldsandstein 4	Hölle/Kulmbach Kugelsandstein 5	Kessel/Kulmbach Konglomerat
Orthoklas/Plagioklas	1:0,6	1:0,2	1:0,4	1:0,5	1:0,5	1:0,4	1:0,7	1:1	1:0,7	1:0,9	1:0,5	1:0,3	1:0,7

Wird der Orthoklasgehalt gleich 1 gesetzt, so schwanken die Plagioklaswerte zwischen 0,2—1,0 (Auszählergebnisse im Anhang).

In den Gesteinen des Beckeninneren wie in den Gesteinen der Randgebiete bestehen also etwa die gleichen Verhältniswerte zwischen Orthoklas und Plagioklas. Es ist nach dem Beckeninneren zu keine Abnahme des Plagioklasgehaltes zu verzeichnen. Auch in den Randgebieten mit verschiedenen hohen Feldspatwerten bleibt das Orthoklas-Plagioklasverhältnis etwa konstant.

c) Abhängigkeit der Quarz/Feldspatwerte vom Korngrößenmaximum der Sandsteine. Beim Vergleich der feinkörnigen beckeninneren Proben mit den grobkörnigen randnahen Sandsteinen entsteht die Frage, ob die Feldspatwerte wegen des Korngrößenunterschiedes der Sandsteine überhaupt miteinander verglichen werden können. Da die Feldspatwerte, wie bereits gezeigt, regional verschieden sind, kann diese Frage nur durch Vergleich von Sandsteinen eines Profils gelöst werden.

Ordnet man die Sandsteine des Profils Obernburg der Korngröße nach, so scheint eine schwache Feldspatanreicherung in Sandsteinen mit einem Korngrößenmaximum zwischen 0,2—0,4 mm \varnothing mit einem großen Anteil unter 0,2 mm zu liegen. Aber sehr ausgeprägt ist sie nicht.

Tabelle 5. *Beziehungen zwischen Korngrößenmaximum und Feldspatgehalt in den Sandsteinen von Obernburg.*

	Proben Nr.												
	56/125	51/112	69/163,5	60/145,5	28/63	65/154	70/165	10/31,5	68/160,5	12/35	18/43	27/62	33/74
Korngröße	Korngrößenmaximum 0,2—0,4 mm mit Anteil 0,4—0,6 mm				ohne Anteil 0,4—0,6 mm				mit großem Anteil 0,2 bis 0,1 mm		0,2—0,1 mm		0,1 bis 0,06 mm
Feldspatgehalt Gew.-%	18,5	18,0	25,0	18,0	16,3	26,0	28,4	23,0	23,6	28,0	17,7	17,0	ungefähr 18,0

In randnahen Sandsteinen schwankt der Feldspatgehalt stärker. Sandsteine mit einem Korngrößenmaximum zwischen 0,1—0,4 mm \varnothing zeigen keine ausgesprochene Abhängigkeit des Feldspatgehaltes von der Korngröße. Dagegen weisen sehr grobkörnige Sandsteine mit einem Korngrößenmaximum über 0,4 mm \varnothing einen unter dem Durchschnitt liegenden Feldspatwert auf.

An die Auswertung des Tabellenmaterials kann man nur mit äußerster Vorsicht gehen, da der klastische Anteil eines Sedimentes das Abbild unendlich vieler und komplizierter Vorgänge ist und daher aus dem verhältnismäßig geringen Material leicht Fehlschlüsse gezogen werden können.

Bisher ging man von der Ansicht aus, daß der Feldspat auf Grund seiner guten Spaltbarkeit rasch mechanisch aufbereitet würde und daher nur in den randnahen, grobkörnigen Sandsteinen vorhanden sein und im Beckeninneren nur in ganz feinkörnigen und tonigen Schichten als „Feldspatmehl“ angereichert

sein könne. Den normalkörnigen Sandsteinen fehle der Feldspatgehalt oder er sei nur gering.

1. Die mechanische Aufbereitung der Feldspäte auf dem Transportwege ist in den bisherigen Arbeiten sicher überschätzt worden, da: a) der Feldspatgehalt in fein- und mittelkörnigen Sandsteinen weitgehend unabhängig von der Korngröße ist. Er wurde also nicht am Rande in den groben Sandsteinen und im Beckeninneren als Bruchstücke in den feinkörnigen Schichten angereichert; b) in den westlichen und südwestlichen Randgebieten der Feldspatgehalt geringer als im Beckeninneren bei Obernburg und Hirschhorn ist, also keine Abnahme vom SW-Rand zur Mitte zeigt; c) das Verhältnis Orthoklas/Plagioklas in allen paläogeographischen Gebieten gleich bleibt. Würde die mechanische Stabilität von Orthoklas zu Plagioklas abnehmen, so müßte zum Beckeninneren zu der Plagioklasgehalt absinken.

VAN ANDEL (1950) hat darauf hingewiesen, daß bei Flußtransport Augit und Hornblende trotz guter Spaltbarkeit flußabwärts keine Abnahme aufweisen, also keine mechanische Aufbereitung erfahren. Ähnlich scheint sich der Feldspat trotz seiner guten Spaltbarkeit gegen mechanische Beanspruchung zu verhalten (RUSSELL 1937, RITTENHOUSE 1943).

2. Da das Quarz/Feldspatverhältnis in den verschiedenen Profilen von unten nach oben unverändert bleibt, müssen die Zufuhrbedingungen konstant geblieben sein.

3. Da sich das Verhältnis Quarz/Feldspat regional verändert, muß die Ursache in einer verschiedenen Zusammensetzung des Abtragungsgesteins gesehen werden.

4. Nachdem das Verhältnis Orthoklas/Plagioklas unabhängig von Korngröße und regionaler Verbreitung immer zugunsten des Orthoklases entwickelt ist, kann die Ursache dieser Verteilung nicht transportbedingt sein. Andererseits kann eine Konstanz dieses Verhältnisses in den Abtragungsgesteinen auch nicht angenommen werden, da die Gesamtfeldspatwerte regional verschieden sind. Daher kann nur die prädiagenetische Verwitterung für dieses Verhältnis der Feldspäte untereinander verantwortlich gemacht werden.

5. Die Verteilung von Quarz und Feldspat über die einzelnen Korngrößen eines Sandsteines zeigt in allen untersuchten Gebieten gleiche Gesetzmäßigkeit. Die Abnahme des Feldspatgehaltes zu den groben Korngrößen hin ist also schwer zu deuten. Möglicherweise hängt diese Verteilung mit der primären Mineralgröße von Quarz und Feldspat zusammen. Leider liegen auf diesem Gebiete noch keine Untersuchungsergebnisse vor.

b) Glimmer.

Der klastische Glimmeranteil ist qualitativ wie quantitativ sehr schwer zu beurteilen, da ein großer Teil der Glimmer bei der Diagenese und Verwitterung abgebaut worden ist.

Nach den mineralogischen Eigenschaften können folgende Glimmer unterschieden werden: Biotit, Muskovit, gebleichter Glimmer und Zersetzungsprodukte. Der Glimmer kommt in Glimmerlagen, die zu über 95% aus Glimmer bestehen, und mit 1—4% in Sandsteinen, die sich durch einen hohen Gehalt an feinkörnigen Komponenten auszeichnen, vor. Dagegen ist der Glimmergehalt

in grobkörnigen Sandsteinen, denen ein größerer Anteil an feinkörnigen Komponenten fehlt, sehr gering.

α) Verhältnis Glimmer/Leichtminerale. In den *Glimmerlagen*, die im Beckeninneren und am Ostrand eingeschaltet sind, treten neben Glimmern nur einige Prozent an Schwer- und Leichtmineralen auf. Die Korngröße der Glimmer kann sehr schwanken. Um ein Bild von der Kornverteilung in den Glimmerlagen zu geben, werden 2 Siebanalysen von Kulmbach abgebildet (Abb. 4).

Glimmerreiche Sandsteine kommen im Beckeninneren und am Ostrande bei Kulmbach vor. Dagegen fehlen sie im Westen und Südwesten des Sedimentationsbeckens fast ganz. Glimmerreiche Sandsteine weisen eine Anreicherung der Glimmer in den mittleren bis feinen Fraktionen auf. In den groben Korngrößen fehlt der Glimmer. Es zeigt sich also, daß in den verschiedenen Korngrößen eines Sandsteines verschiedene Mineralmaxima liegen:

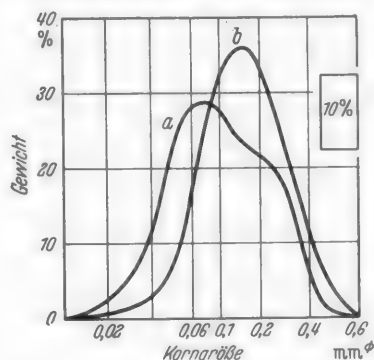


Abb. 4. Korngrößenverteilung zweier Glimmerlagen. *a* und *b*, Blaich bei Kulmbach; *b* Glimmerlage über Kugelhorizont, Hölle bei Kulmbach.

für Quarz in den größten Fraktionen, für Feldspat in den mittleren Fraktionen, für Glimmer in den mittleren und feinen Fraktionen.

β) Verhältnis der verschiedenen Glimmer: Biotit, Muskovit, gebleichte Glimmer, Zersetzungsprodukte. Die *Glimmerlagen*, die rot und grün gefärbt vorkommen, unterscheiden sich durch ihre Glimmerzusammensetzung. In den grünen Glimmerlagen herrscht ein dunkelgrüner Biotit mit über 90% vor, der

sehr frisch ist. Zersetzungsprodukte sind mikroskopisch selten zu beobachten, und der helle Glimmer tritt stark zurück. Die Zersetzungsprodukte sind mikroskopisch zum Teil ein grüner Chlorit, zum Teil Aggregate aus einem doppelbrechenden Material, die aber mikroskopisch nicht näher bestimmt werden konnten. Es wurden daher von den grünen Glimmerlagen, die sich praktisch nur aus Glimmer zusammensetzen, von den Fraktionen unter 0,002 mm und 0,002—0,006 mm Ø Basisreflexaufnahmen durchgeführt. Dabei zeigten sich scharfe Interferenzen von Glimmer und etwas schwächere Reflexe von einem Mineral der Kaolinitgruppe bei $d = 7,0-7,2$. Als entsprechende Minerale kamen Kaolinit, Chamosit und Chlorit in Frage. Nach Erhitzen auf 540° C verschwanden die Linien, was gegen Chlorit spricht. Nach Behandlung mit verdünnter HCl blieben die Linien in etwa der gleichen Intensität bestehen, wonach die Hauptmasse der Zersetzungsprodukte aus Kaolinit besteht. Daneben können geringe Mengen von Chamosit vorhanden sein. Da der Kaolinit in diesem Fall nicht aus Feldspat gebildet werden konnte, muß er aus dem Glimmer hervorgegangen sein.

In den roten Glimmerlagen schwankt der Biotitgehalt in den untersuchten Proben zwischen 32 und 63%. Dieser Biotit ist meist leicht bis stark verwittert. Zersetzungsprodukte erscheinen reichlich, und der helle Glimmer ist gegenüber dem der grünen Lagen zu 9—15% angereichert.

In den *Sandsteinen* des Profils Obernburg zeigte sich, daß das Verhältnis Biotit/heller Glimmer/Zersetzungsprodukte durch Diagenese und postdiageneti-

Tabelle 6. *Glimmerverteilung: Glimmerlagen (in Korn-%).*

	Amorbach 5 <i>sm₁</i> rot	Obernburg 30/67,7 m <i>sm₂</i> rot	Gambach Plattensand- stein rot	Glimmerlage über Kugel- horizont Hölle Kulmbach grün	Glimmerlage Blaich/ Kulmbach <i>sm_b</i> grün
Biotit	63,0	42,0	32,1	96,7	97,9
Heller Glimmer	9,0	14,5	13,9	3,3	2,1
Zersetzungsprodukte	28,0	43,5	54,0	—	—

Glimmerreiche Sandsteine (in Korn-%).

	Obernburg 25/56 m rot	Obernburg 27/62 m rot	Obernburg 59/142 m quarzitisch	Obernburg 12/35 m hell, chloritisch	Obernburg 16/43 m teils rot, teils chlori- tisch	Obernburg 69/163,5 m hell chlori- tisch
Biotit	10,0	9,1	46,6	29,8	52,9	23,8
Heller Glimmer	85,0	87,3	20,0	12,1	13,9	53,7
Zersetzungsprodukte	5,0	3,6	33,4	58,1	33,2	22,5

sche Verwitterung geschaffen wurde. Sandsteine mit rotem, eisenoxydischem Bindemittel sind verhältnismäßig arm an Biotit und reich an hellem Glimmer und Zersetzungsprodukten. Dagegen sind quarzitische Sandsteine reich an Biotit und arm an hellen Glimmern und Zersetzungsprodukten. Bei chloritisch gebundenen Sandsteinen tritt ebenfalls nur ein geringer Biotitanteil auf, der hinter hellem Glimmer und Zersetzungsprodukten zurücksteht (Tabelle 6).

Tonlagen und toniger Anteil der Sandsteine.

Um einen Überblick über die Zusammensetzung der *Tonlagen* zu gewinnen, wurden zwei rote Tone aus der Tiefbohrung Obernburg (*sm₂*) und ein roter Ton (*sm_{c1}*) vom Spechtskopf in der Haardt auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Die Korngrößen zwischen 0,2—0,02 mm \varnothing wurden mikroskopisch ausgezählt. Sie bestehen bei den beiden Obernburger Proben aus etwa 25% Feldspat und 75% Quarz; der Ton aus der Haardt besitzt etwa 15% Feldspat und 85% Quarz. In allen Fällen nimmt der Feldspat nach den kleineren Korngrößen hin ab. Die kleinen Korngrößen wurden von Obernburg 20/45 m röntgenographisch untersucht und ergaben eine weitere Abnahme des Feldspatgehaltes bis zu 0,006 mm \varnothing und eine Abnahme des Quarzes bis 0,002 mm \varnothing , dagegen einen starken Anstieg des Glimmers. Die Fraktion unter 0,002 mm \varnothing setzt sich aus Glimmer und α -Fe₂O₃ (Hämatit) zusammen. Zum Nachweis des Hämatits wurden Pulveraufnahmen mit einer Kamera von 56,4 mm \varnothing mit FeK α -Strahlung gemacht. Somit dürfte die rotfärbende Eisenverbindung im Buntsandstein aus α -Fe₂O₃ bestehen. Chlorit oder Kaolinit konnten nicht nachgewiesen werden (Abb. 5).

Ein *toniger Anteil* ist in fast allen Sandsteinen als Zwischenmittel vorhanden. Er beteiligt sich am Aufbau der feinkörnigen Sandsteine mit einem erheblichen Anteil, während er in den groben Sandsteinen fast ganz fehlt. In den eisenoxydischen Sandsteinen hat die Tonkomponente ähnliche Zusammensetzung wie die untersuchten Tonlagen. In den chloritischen Sandsteinen der Bohrung Obernburg ist das tonige Zwischenmittel weitgehend verschwunden, und an seine Stelle

tritt ein neugebildetes Bindemittel aus Chlorit, Kaolinit und Glimmer. Der Nachweis von Kaolinit, Chlorit und Glimmer wurde hier außer auf optischem auch auf röntgenographischem Wege erbracht. Dazu wurden von den feinsten Fraktionen unter 0,006 mm ϕ der Sandsteine 65/154 m und 69/163,5 m Obernburg Basisreflex- und Pulveraufnahmen gemacht. In beiden Fällen konnte Glimmer nachgewiesen werden. Ob es sich allerdings um Serizit oder Illit handelt, ist auf röntgenographischem Wege nicht einwandfrei festzustellen. Es konnte außerdem ein Mineral der Kaolinitgruppe nachgewiesen werden, das Chlorit, Kaolinit oder Chamosit sein konnte. Nach Erhitzen auf 540° C blieb

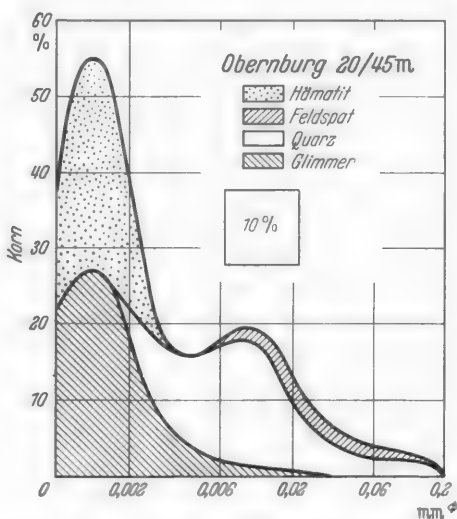


Abb. 5. Korngrößenverteilung und Mineralzusammensetzung des Tones Obernburg 20/45 m.

in der Probe 69/163,5 m das Gitter erhalten, was auf echten Chlorit deutet. Auch nach HCl-Behandlung blieben die entsprechenden Linien bestehen, so daß neben Chlorit noch Kaolinit in größerer Menge enthalten sein muß. In der Probe 65/154 m wurde das Gitter beim Erhitzen auf 540° C zerstört, nach der HCl-Behandlung waren die Linien etwas schwächer, so daß auf jeden Fall Kaolinit vorhanden ist, daneben aber das Vorkommen von eisenreichem Chlorit-Chamosit, der durch Erhitzen und HCl-Behandlung zerstört wird, wahrscheinlich ist. In der Grundmasse kommen demnach neben Kaolinit und Glimmer teils eisenarme, teils eisenreiche Chlorite vor. Optisch beobachtet man fast farblose bis dunkelgrüne Chlorite, die Übergänge zeigen.

In den randnahen Sandsteinen entspricht die Zusammensetzung der tonigen Komponente nicht ganz der der Tonlagen. Je nach Korngröße und Intensität der Verwitterung ist die Neubildung von Chlorit, Serizit und Kaolinit verschieden intensiv.

2. Schwerminerale.

Als Schwerminerale wurden Minerale, deren spezifisches Gewicht über 2,9 lag, abgetrennt. Da die Glimmer teils höheres, teils niedrigeres spez. Gewicht besitzen, erscheinen sie teilweise in den Schwermineralfraktionen, wo sie mit aufgeführt wurden.

a) Die durchsichtigen Schwerminerale (Tabelle 11a—c)

setzen sich aus Turmalin, Zirkon, Apatit, Rutil und Glimmer zusammen. Vereinzelt kommen Andalusit, Disthen und Granat vor. An sekundären Mineralen entstanden bei der Diagenese oder Verwitterung Apatit und Anatas.

Der *Turmalin* tritt in zwei Farben: ϵ grün, ω braun; ϵ farblos, ω blau auf. Der braune Turmalin wurde in allen Profilen beobachtet, während der blaue Turmalin auf das Profil Obernburg beschränkt bleibt. Anders gefärbte oder zonar gebaute Turmaline konnten nicht beobachtet werden. Ihre Gestalt ist

meist gerundet; idiomorphe Kristalle kommen nicht vor. Häufig ist der Turmalin an der Oberfläche angeätzt, und zwar einmal durch allgemeine Aufräuhung der Oberfläche und Ausfüllung der Lösungsgrübchen mit Eisenerzen. Solche Turmaline erscheinen dunkel getrübt und sind unabhängig von Diagenese und postdiagenetischer Oberflächenverwitterung überall zu beobachten. Ihre Entstehung muß daher einem prädiagenetischen Verwitterungsvorgang zugerechnet werden. Zum anderen kann die Bildung von tiefen Korrosionsbuchten bis zur Entstehung von Reliktkörnern führen. Eine auffällige Anreicherung solcher Turmaline mit tiefen Korrosionsbuchten wurde in den quarzitisch gebundenen Sandsteinen von Obernburg, Haardt und Schwarzwald beobachtet. Im sm_{c2} -Konglomerat des Rahnfelsen bei Hardenburg geht dieser Vorgang sogar so weit, daß teilweise nur noch Restsplitterchen von Turmalinen vorhanden sind. In chloritischen und eisenoxydischen Sandsteinen ist das Auftreten so stark korrodierter Turmaline selten. Ihre Anreicherung in quarzitischen Sandsteinen kann mit der Grobkörnigkeit dieser Gesteine und mit der stärkeren prädiagenetischen Schwermineralverwitterung in solchen Sedimenten zusammenhängen (VAN ANDEL 1952). Die Verteilung der verschieden stark geätzten Turmaline im Profil Obernburg zeigt Tabelle 7.

Turmaline mit sekundären Anwachsstreifen oder solche, die wegen ihrer Reinheit oder ihrer Einschlüsse für Neubildungen im Sediment angesprochen werden könnten, wurden nicht beobachtet.

Der Zirkon ist über den ganzen süddeutschen Raum verbreitet. In Obernburg, wie bei Kulmbach und im Schwarzwald ist er farblos. Nur in den Sandsteinen der Haardt tritt außerdem eine rosa gefärbte Variation auf. Die farblosen Zirkone werden weiter untergeteilt in: 1. einfache Zirkone, rund; 2. einfache Zirkone, eckig; 3. zonare Zirkone.

Nachdem in einer Arbeit von PILLER (1951a) auf das In-Erscheinung-Treten der Zonarstruktur an Zirkonen durch intensive Verwitterung hingewiesen wurde, habe ich auf die zonar gebauten Zirkone besonders geachtet. Dabei stellte sich heraus, daß in allen untersuchten Proben das Verhältnis gewöhnlicher Zirkon/zonarer Zirkon außerordentlich wechselt. Im Profil Obernburg kommen die meisten zonar gebauten und dunklen Zirkone mit 0—30% der Gesamtzirkonmenge vor. Aber auch im Schwarzwald und der Haardt sind zonar gebaute Zirkone nicht selten. Einen sehr geringen Anteil solcher Zirkone weisen die Proben am Rande der Böhmisches Masse bei Kulmbach auf.

Tabelle 7. Erhaltungszustand der Turmaline im Profil Obernburg.

	Öxydische Sandsteine			Quarzitische Sandsteine					Chloritische Sandsteine				
	17/40,2	18/43	27/62	68/160,5	60/145,5	10/31,5	51/112	55/121,5	56/125	17/40,2	31/69	65/154	69/163,5
Klar.	35,0	39,0	32,0	64,0	31,5	38,0	13,0	32,0	21,0	49,0	35,0	43,0	28,0
Getrübt	61,0	47,0	54,0	32,5	40	35,5	63,5	40,5	53,5	40,0	59,0	45,0	58,0
Korrodirt	4,0	14,0	14,0	3,5	28,5	26,5	23,5	27,5	25,5	11,0	7,0	12,0	14,0

Die Gestalt der Zirkone ist entweder idiomorph mit langgestreckten Prismen und beiderseitigen Pyramiden, oder gut gerundet. Im Profil Obernburg ist das Verhältnis der gut gerundeten zu den eckigen Zirkonen sehr wechselnd. Hier wie in Hirschhorn, Schwarzwald und Haardt haben jedoch die gerundeten Zirkone die entschiedene Vormacht. Eckige Zirkone treten nur vereinzelt auf, während am Ostrand fast nur idiomorphe, wenig oder gar nicht gerundete Zirkone vorkommen. Wäre der Rundungsgrad der Zirkone nur eine Folge der mechanischen Beanspruchung, so müßten die Zirkone bei Kulmbach für geringe Bearbeitung durch den Transport, also für raschen Absatz sprechen. Es wurden aber auch gerundete Zirkone (ZIRKEL 1893, S. 400) in Eruptivgesteinen beobachtet, so daß erst die Zirkongestalt in den entsprechenden Herkunftsgesteinen untersucht werden müßte.

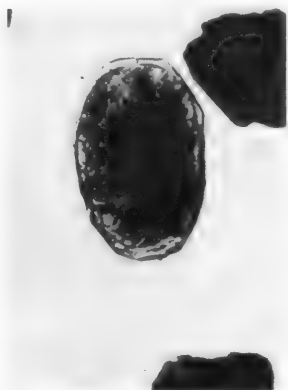


Abb. 6. Gut gerundete Apatite, die unter Ausbildung idiomorpher Kristallgestalt bei der Diagenese weitergewachsen sind. Hirschhorn 11. Vergr. 1:186.

In vielen Gesteinen von Obernburg und der Haardt kommen Zirkone mit deutlich angeätzter Oberfläche vor. Stärkere Lösungserscheinungen wurden nur selten (besonders schön im sm_{c2} -Konglomerat bei Hardenburg) beobachtet.

Der Apatit ist farblos, einachsigt mit einer Lichtbrechung von 1,61—1,63 und einer sehr kleinen Doppelbrechung. Eine schwache Spaltbarkeit nach der Basis ist vorhanden. Häufig kommen orientierte, dunkle Einlagerungen vor. Zonar gewachsene Apatite wurden nie beobachtet.

In der Profilserie Obernburg ist der Apatit nur ausnahmsweise vorhanden, während er in Hirschhorn, Schwarzwald und Haardt in wechselnden Mengen auftritt. Bei Kulmbach ist der Apatit das leitende Mineral, wo er sowohl gut gerundet als auch in idiomorpher Gestalt erscheint. Er ist manchmal leicht angeätzt, zeigt aber nie größere Korrosions- oder Auflösungserscheinungen. Im Profil Hirschhorn, in dem der Apatit in fast allen Proben in Form von gut gerundeten, zum Teil trüben Körnern vorhanden ist, beobachtet man um die Körner einen sekundären, klaren, farblosen Anwachsraum, der eine etwas niedrigere Doppelbrechung zeigt. Diese Anwachszone ist nur in seltenen Fällen um das ganze Korn gleich breit entwickelt; meist wachsen nur Ecken und Kanten unter Ausbildung einer idiomorphen Kristallgestalt weiter. Auch in einzelnen anderen Proben (sm_{c1} -Sankenbachtal, sm_{c1} Hundseck) wurde Apatit mit sekundärem Wachstum beobachtet. Der Zeitpunkt des Weiterwachsens der Apatite muß in der diagenetischen Phase liegen, da die Körner vorher gut gerundet und mit einer Eisenoxydhaut überzogen wurden (Abb. 6).

Die Rutil sind als rotbraune, prismatische oder seltener rundliche Körner ausgebildet. Als Nadeln in Quarz oder Glimmer kommen sie nicht vor. Ihr mengenmäßiger Anteil ist ganz gering und bleibt meistens unter 1—2% der Schwermineralmenge.

Außer diesen vorherrschenden, durchsichtigen Schwermineralen treten ganz vereinzelt auch Andalusit, Disthen und Granat auf. WOLFGANG RICHTER beobachtete Granat und Hornblende (1939, S. 54) in Buntsandsteingeröllen bei

Eberbach am Neckar. Nach VÖLKER (1937) bildet Granat den Hauptbestandteil der Schwerminerale im Buntsandstein auf Helgoland.

Als *Anatas* wurden sehr hoch lichtbrechende, hoch doppelbrechende, hellblau bis orange pleochroitische Minerale, die als idiomorph umgrenzte Basistafeln ausgebildet sind, angesprochen. Sie sind selten einzeln, sondern meist um Ilmenitkörner der oberflächennahen Proben entwickelt. In den Proben des Profils Obernburg wurde Anatas nur ausnahmsweise beobachtet, während er in Hirschhorn, Schwarzwald und Haardt häufiger auftritt. Die Anatasbildung scheint daher einem postdiagenetischen Verwitterungsvorgang nahe der Oberfläche anzugehören.

b) Undurchsichtige Schwerminerale (Tabelle 11a—c).

Die Untersuchung der opaken Schwerminerale im Auflicht hat gezeigt, daß das Verhältnis der Erzkomponenten untereinander durch Diagenese und Verwitterung beeinflußt wird, also bei Diagenese und Verwitterung die einzelnen Erze leicht ineinander übergehen. Die opaken Schwerminerale wurden bei Auflicht zu 1. primär: Ilmenit und Magnetit; 2. sekundär: Pyrit, Brauneisen und Übergänge von primären in sekundäre Minerale bestimmt.

Als *Ilmenit* und *Magnetit* wurden gut gerundete, schwarze Körner angesprochen, die durch Korngestalt, Farbe und Reflexionsvermögen nicht voneinander unterschieden werden können. Bei der geringen Menge ist eine magnetische Trennung nicht möglich. Diese beiden Erze allein bilden, wie aus den folgenden Ausführungen hervorgehen wird, den primären klastischen Anteil des Buntsandsteins. Sie sind mit mehr als $\frac{3}{4}$ aller Erze in den roten eisenoxydischen Sandsteinen vertreten, während sie in chloritischen und quarzitischen Sandsteinen stark zurücktreten.

Tabelle 8a. Verhältniswerte der opaken Schwerminerale (in Korn-%).

	Fe-oxydische Sandsteine				Quarzitische Sandsteine			
	Obernburg				Obernburg			
	17/40,2	27/62	33/74	68/160,5	51/112	55/121	56/125	60/145,5
Ilmenit/Magnetit	77,9	70,4	79,3	71,9	21,8	12,8	27,8	26,7
Pyrit	0,3	1,2	—	7,3	54,5	73,7	45,7	64,2
Übergang Pyrit/Brauneisen	—	—	—	—	—	—	—	—
Brauneisen	7,3	16,3	15,6	14,2	15,2	9,0	20,8	6,8
Vererzter Quarz	14,5	12,1	5,1	6,6	8,5	4,5	5,7	2,3

	Grundwasserveränderte Sandsteine			Oberflächenverwitterte Sandsteine			
	Obernburg			Hirschhorn			
	27/62 w	31/69	69/163,5	2	4	6	9
Ilmenit/Magnetit	13,3	40,5	22,4	31,1	12,3	15,0	19,8
Pyrit	1,2	—	36,5	6,5	25,4	11,3	9,7
Übergang Pyrit-Brauneisen	15,0	1,3	1,9	2,1	13,9	13,3	17,0
Brauneisen	9,2	22,2	23,4	46,0	38,0	50,0	30,5
Vererzter Quarz	61,3	36,0	15,8	14,3	8,8	8,4	18,0

Ein Teil der Ilmenite und Magnetite besitzt in allen Sandsteinen eine dünne, rote, eisenoxydische Haut, die zur gleichen Zeit wie die roten Häute um andere klastische Körner, also prädiagenetisch, entstand.

Als *Pyrit* wurden intensiv metallisch gelb reflektierende Körner, die neben Ilmenit und Magnetit in chloritischen und quarzitischen Sandsteinen auftreten, bestimmt. Ihre Kornform ist nicht gut gerundet, sondern sehr vielgestaltig. Unregelmäßige Spitzen und polygonale Blättchen wachsen von einem Zentrum nach allen Seiten. Auch Umkrustungen von Ilmenit sind häufig zu beobachten, so daß also der Pyrit zum Teil direkt aus Ilmenit hervorgegangen ist. Eine auffallende Pyritvormacht herrscht in quarzitisch gebundenen Sandsteinen, in denen der Pyrit bei der Diagenese unter Reduktion von Sulfaten, wie Anhydrit und Schwerspat, entstanden sein muß. Auch in chloritischen Sandsteinen kommt Pyrit vor, jedoch treten hier neben Pyriten normaler Größe auch große Pyritkörner und Pyritschwarten mit ganz anderem Habitus auf. Aus der verschiedenen Ausbildungsform kann man auf zwei Bildungsphasen des Pyrits schließen: die erste liegt, da nicht alle Sandsteine, sondern nur eine bestimmte Gruppe betroffen wurde, nicht prädiagenetisch, sondern in der Zeit der Diagenese. Die zweite Phase fällt, da viel größere Körner und ganze Verkrustungen auftreten, in die Abfolge der Grundwassertätigkeit und Verwitterung.

Als *Brauneisen* wurden braune bis gelbe, nicht metallisch reflektierende Körner von teils runder, teils beliebiger Gestalt bestimmt. Da auch Übergänge von Ilmenit, Magnetit und Pyrit in Brauneisen vorkommen, ist anzunehmen, daß die gut gerundeten Brauneisenkörner aus Ilmenit und Magnetit hervorgegangen sind und zum Teil nur um diese Brauneisenkrusten entwickelt sind. Brauneisen ist zu einem kleinen Teil in allen Sandsteinen vertreten. Einen größeren Prozentsatz nimmt es in den oberflächennahen Proben und in den grundwasserbeeinflußten, chloritischen Sandsteinen des Profils Obernburg ein.

c) Verhältnis durchsichtiger/opaker Schwerminerale.

Bei der Untersuchung der opaken Schwerminerale stellte sich heraus, daß Erze durch Diagenese und Verwitterungsvorgänge verändert werden können. Um das Verhalten der Erze im Sediment zu klären, ob sie bei Diagenese und Verwitterung nur umkristallisieren, oder ob durch Zufuhr von Lösungen Erze (etwa Pyrit) neu entstanden sind, oder ob bei der Diagenese und Verwitterung ein Teil der Erze aufgelöst und weggeführt wurde, sollen hier die Werte der durchsichtigen Schwerminerale den Werten der Erze gegenübergestellt werden. Dabei wurden die sehr stabilen durchsichtigen Schwerminerale Turmalin, Zirkon und Apatit gleich 1 gesetzt und als Bezugssystem verwendet, da bei ihnen keine wesentlichen Anhaltspunkte für eine sekundäre Veränderung gefunden wurden.

Im Profil Obernburg (Tabelle 8b) ergab sich in quarzitischen Sandsteinen ausnahmslos ein besonders hoher Wert an Erzen, der durch die Umwandlung von Magnetit in Pyrit zustande kommt, wobei eine Volumzunahme stattfindet, die bei Neubildung von Pyrit mehr Körner gleicher Größe liefert. Ebenso erfolgt bei der Bildung von Brauneisen aus Magnetit eine Volumvermehrung.

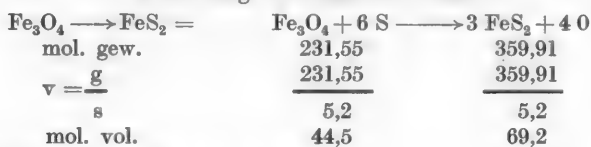
Tabelle 8b. Verhältnis durchsichtige/undurchsichtige Schwerminerale in den Profilen Obernburg, Hirschhorn, Randgebiete.

	Oxydisch Obernburg				Quarzitisch Obernburg					Chloritisch Obernburg				
	17/40,2 m	18/43 m	27/62 m	68/160,6 m	60/145,5 m	10/31,5 m	51/112 m	55/121,5 m	56/125 m	17/40,2 m	27/62 m	65/154 m	69/163,5 m	31/69 m
Durchsichtige zu undurchsichtigen Schwermineralen	1:4,5	1:2,9	1:6,4	1:3,1	1:6,8	1:4,8	1:6,8	1:9,5	1:7,3	1:1,2	1:22,0	1:1,9	1:3,3	1:6,6

	Hirschhorn											
	1	2	3	3a	4	5	6	7	9	11	12	
Durchsichtige zu undurchsichtigen Schwermineralen	1:2,3	1:1,7	1:7,3	1:4,8	1:2,3	1:2,4	1:3,2	1:4,8	1:2,5	1:2,6	1:4,1	

	Haardt sm_{c_1}	Haardt sm_2	Haardt sm_{c_3}	Sankenbachtal Unt. sm_{c_1}	Sankenbachtal ob. sm_{c_1}	Sankenbachtal sm_2	Sankenbachtal sm_{c_3}	Schramberg sm_{c_1}	Schramberg sm_{c_3}	Blaich/Kulmbach sm_{b_1}	Hölle/Kulmbach 5 Kugelsandstein	Hölle/Kulmbach Feilsandstein
Durchsichtige zu undurchsichtigen Schwermineralen	1:3,8	1:0,9	1:7,7	1:6,2	1:3,9	1:8,2	1:3,5	1:5,5	1:4,5	1:0,1	1:0,1	1:0,6

Berechnung der Molekularvolumen:



Das Volumen nimmt also um 36% zu.

Durchrechnung für 1 Beispiel: Obernburg 60/145,5 m.

Vorhanden: sonstige Erze 35,8%
Pyrit 64,2%

64,2% der Erze haben also eine Volumvermehrung um 36% erfahren. Jetzt ist das Verhältnis durchsichtiger/opaker Schwerminerale 1:6,8. Denkt man sich den Pyrit zurückverwandelt in Magnetit, dann ergibt sich ein Wert von 1:4,4, also ein Wert, der dem oxydischen Sandsteine entspricht. Rechnet man das Gleiche für die Umwandlung von Magnetit in Brauneisen aus, so ergibt sich eine Volumzunahme um 28%.

In den oberflächennahen Proben und in den chloritischen Sandsteinen von Obernburg ist der Erzgehalt sehr wechselnd, so daß an eine lösende Tätigkeit des Grundwassers und der Oberflächenverwitterung gedacht werden muß. Auffallend ist der geringe Erzgehalt der Proben bei Kulmbach bei sonst frischem Aussehen der Schwerminerale (Tabelle 8b).

d) Abhängigkeit der Schwermineralzusammensetzung von der Korngröße.

HOPPE (1926) sprach die Ansicht aus, daß im Buntsandstein die Zirkone in den feineren und die Turmaline in den gröberen Sandsteinen angereichert seien. Um diese Frage zu überprüfen, wurde der Zirkon = 1 gesetzt und der berechnete Turmalinwert in Abhängigkeit von der Korngröße aufgetragen.

Tabelle 9. *Verhältnis Zirkon/Turmalin.*
Proben der Korngröße nach geordnet: —→ steigende Korngröße.

	Oberburg				Hirschhorn				
	27	12	18	33	1	2	6	11	12
Z : T =	1:1,6	1:0,9	1:2,3	1:0,1	1:3,2	1:11,1	1:8,5	1:8,6	1:3,3

	Oberburg						Hirschhorn				
	51	56	10	60	65	69	68	3a	3	4	5
Z : T =	1:1,5	1:0,8	1:1,3	1:0,4	1:1,3	1:1,6	1:1,8	1:2,2	1:32,0	1:1,9	1:1,1

	Kulmbach		Sankenbachtal				Schramberg		Haardt		
	5	3	ob. sm_{c_1}	unt. sm_{c_1}	sm_2	sm_{c_2}	sm_{c_1}	sm_{c_2}	sm_{c_1}	sm_2	sm_{c_2}
Z : T =	1:0,02	1:0,03	1:2,1	1:27	1:1,3	1:0,5	1:2,3	1:0,7	1:3,3	1:1,9	1:16,5

Im Profil Oberburg, in dem mittel- bis feinkörnige Sandsteine auftreten, schwanken die Turmalin-Zirkonwerte unabhängig von der Korngröße. In den grobkörnigen, randnahen Sandsteinen der Haardt, des Schwarzwaldes und bei Kulmbach treten teilweise mehr Zirkone als in den feinkörnigen Sandsteinen des Beckeninneren auf. Es ist also keine Abhängigkeit der Turmalin/Zirkonführung von der Korngröße der Sandsteine zu verzeichnen.

e) Abhängigkeit der Schwermineralverteilung von der vertikalen und der horizontalen Ausbreitung des mittleren Buntsandsteins.

Wie aus der Untersuchung des Bohrprofils Oberburg hervorgeht, ändert sich der Schwermineralgehalt im Profil weder seiner mineralogischen Zusammensetzung noch seinen Mengenverhältnissen nach in charakteristischer Weise, so daß eine stratigraphische Gliederung des Buntsandsteins auf Grund seines Schwermineralgehaltes nicht möglich ist (Tabelle 11a—c).

Wegen der außerordentlichen Armut an Schwermineralarten lassen sich schwer ausgesprochene Schüttungsgebiete ansprechen. Zwei Kriterien können zur Ausscheidung von Provinzen verwendet werden: Das Turmalin/Zirkon/Apatitverhältnis und das Auftreten von zonaren und verschieden gerundeten Zirkonen. Auf diese Weise konnten drei Provinzen ausgeschieden werden, die sich folgendermaßen charakterisieren lassen:

1. Zentralprovinz: Oberburg. a) Verhältnis Turmalin/Zirkon wechselnd, Apatit fehlt. b) Zonare Zirkone vorhanden. c) Vorwiegend gerundete Zirkone vertreten.

2. Westprovinz: Schwarzwald, Haardt. a) Verhältnis Turmalin/Zirkon/Apatit wechselnd. b) Zonare Zirkone vorhanden. c) Vorwiegend gerundete Zirkone vertreten.

3. Ostprovinz: Kulmbach. a) Verhältnis Zirkon/Apatit wechselnd, Turmalin fehlt. b) Zonare Zirkone selten. c) Vorwiegend eckige Zirkone vertreten.

f) Verhältnis Schwerminerale/Leichtminerale.

Die Schwermineralmengen in den verschiedenen Proben schwanken zwischen 0,33—1,0% ohne eine bestimmte Gesetzmäßigkeit, bedingt durch Bindemittel, Korngröße oder regionale Verbreitung erkennen zu lassen.

C. Korngestalt und Rundungsgrad der Körner.

In zahlreichen Arbeiten wurde versucht, aus Korngestalt und Rundungsgrad Rückschlüsse auf die Art des Transportes zu ziehen. Für den Buntsandstein hat CAILLEUX (1952) aus der Oberflächenbeschaffenheit der Quarze auf vorwiegenden Windtransport geschlossen. Leider war es mir nicht möglich, eine größere Probenzahl von Körnern, die sicher keine späteren Veränderungen mehr erfahren haben, zu gewinnen. Es fand bei der Diagenese entweder starke Korrosion oder Weiterwachsen der Körner statt, so daß die primäre Korngestalt und Kornoberfläche vollkommen verändert wurden. Auch bei der Verwitterung trat teilweise Auflösung von Quarz und teilweise Verheilen von Korrosionsbuchten ein, so daß nochmalige Veränderungen stattfanden. Es sind daher neue, differenziertere Arbeitsmethoden nötig, um sichere Aussagen über die Art des Transportes machen zu können.

Die Ansichten, ob der mittlere Buntsandstein äolisch, fluviatil oder unter marinem Einfluß gebildet sei, wechselten häufig miteinander ab, da keine sicheren faunistischen Argumente für die eine oder andere Möglichkeit sprechen. In Franken und Thüringen konnten Chirotherienfährten erstmalig im Karneolhorizont nachgewiesen werden, welche wie der Karneol auf Festlandsbildung hinweisen.

Wegen der gleichmäßigen Ausbildung der Sedimente über weite Strecken und dem verhältnismäßig hohen Feldspat- und Glimmergehalt der Sandsteine möchte ich rein terrestrische Ablagerung mit vorherrschendem Windtransport und zeitweisem Auftreten von Flüssen für unwahrscheinlich halten.

Da immer wieder in den verschiedenen Horizonten Trockenrisse in feinkörnigen und tonigen Lagen beobachtet wurden, kann der Ablagerungsraum auch nicht ständig unter Wasserbedeckung gelegen haben. Ich möchte daher den Ablagerungsbereich des süddeutschen Hauptbuntsandsteins als einen weiten flachen Küstensaum, der zeitweisig unter seichter Wasserbedeckung stand, betrachten. Das Material wurde in Flüssen vom Festland gebracht, die sich zu einem großen Delta vereinigten.

Für diese Vorstellung spricht vielleicht das doch weitgehend konstante Verhältnis zwischen Quarz und Feldspat und der Feldspäte untereinander und der große Glimmeranteil in den feinkörnigen Proben.

D. Zuordnung der Veränderungen zu bestimmten Vorgängen.

Prädiagenetische Verwitterung — Diagenese — Postdiagenetische Verwitterung.

Wie aus der Beschreibung des Beobachtungsmaterials hervorgeht, erfuhr der klastische Anteil des mittleren Buntsandsteins im Laufe seiner Geschichte verschiedenartige Veränderungen, und zwar:

1. Bei der prädiagenetischen Verwitterung.
2. Bei der Diagenese.
3. Bei der postdiagenetischen Verwitterung.

1. Prädiagenetische Verwitterung.

Unter prädiagenetischer Verwitterung werden hier alle jene verändernden Vorgänge verstanden, die sich zwischen Abtragungsgebiet und Absatzgebiet vor Abschluß der Sedimentation abspielten.

Hierher gehören die Mineralveränderungen, die unabhängig von der Diagenese in allen Sandsteinen auftreten, oder Vorgänge, die durch einen späteren Akt der Diagenese nicht wieder überprägt wurden.

Mineralveränderungen. Der Feldspat aller Sandsteine setzt sich aus Orthoklas, Albit und Oligoklas zusammen. Basische Feldspäte fehlen immer. Diese müssen also bereits vor Ablagerung zerstört worden sein (PILLER 1951 b). Ein großer Teil der Feldspäte ist gleichmäßig über das Gestein verteilt leicht bis mittelstark getrübt oder bräunlich, und zwar unabhängig von späteren Veränderungen. Diese Erscheinung ist die Folge eines leichten Kaolinisierungsprozesses, der bereits im Abtragungsgebiet stattgefunden haben muß. Gegen ein Weiterfortschreiten der Kaolinisierung im Ablagerungsgebiet sprechen folgende Beobachtungen:

- a) Die kaolinisierten Feldspäte sind immer noch in einem so guten Zustand, daß sie einen Transport, ohne zu zerfallen, überstehen konnten.
- b) Es finden sich keine Gesteine mit quantitativ feststellbarer Anreicherung kaolinisierter Feldspäte. Diese fallen nur in hellen Sandsteinen stärker auf, da die roten Eisenoxydhäute fehlen.
- c) In manchen Gesteinen ist ein großer Teil der Feldspäte völlig frisch. Hätte eine Kaolinisierung im Ablagerungsgebiet stattgefunden, dann müßten alle Feldspäte in einer Schicht gleichmäßig betroffen worden sein.

Der Zustand der Glimmer ist, wie auf S. 348 gezeigt wurde, von verschiedenen Faktoren abhängig. Da der Glimmer in den meisten Gesteinen durch Diagenese und spätere Einflüsse starke Veränderungen erfuhr, lassen sich über den prädiagenetischen Erhaltungszustand am ersten aus den grünen Glimmerlagen Aussagen machen. Dort ist der Glimmer fast ausnahmslos sehr frisch und unverwittert. Zersetzungsprodukte fehlen in ihnen beinahe ganz, und der helle Glimmer ist nur mit wenigen Prozenten vertreten. In den feinen Fraktionen kommt ein ganz minimaler Kaolinitgehalt vor. Für den Zeitpunkt der Kaolinitbildung sind leider keine Anhaltspunkte vorhanden. Da die Zusammensetzung der grünen Glimmerlagen sehr einheitlich ist, muß angenommen werden, daß vorwiegend frische Glimmer in das Sedimentationsbecken gelangten.

Im Ablagerungsgebiet vollzog sich eine starke Veränderung der Glimmer, und zwar wurden die Glimmer hier in verschiedenen Schichten je nach Korngröße und Glimmergehalt verschieden intensiv umgewandelt. Das Eisen wurde aus einem Teil der Glimmer herausgelöst, und es entstanden farblose Glimmer mit einem kleineren Achsenwinkel als Muskovit, oder das Glimmergerüst zerfiel in ein undefinierbares Blätteraggregat. Chlorit bildete sich dabei nicht, da in den roten Sandsteinen, die sehr glimmerreich sind und nachträglich keine Veränderungen der Glimmer mehr erlebten, nur ganz vereinzelt Chloritisierungserscheinungen an den Glimmern zu beobachten sind. Das frei werdende Eisen legte sich als oxydische Krusten um die klastischen Körner. Da die Eisenoxymenge immer proportional dem Glimmergehalt ist, können beide nur auseinander an Ort und Stelle entstanden sein. Nach einem Transport können Eisenoxyd und Glimmergehalt nicht mehr in so enger Beziehung zueinander stehen. Ich rechne diesen Zersatz der Glimmer und die Bildung der roten Eisenoxydkrusten, die wahrscheinlich vorwiegend aus Hämatit bestehen (s. S. 349), noch zur Verwitterung, da in allen Sandsteinen unabhängig von der Diagenese je nach Glimmergehalt verschieden dicke, rote Häutchen um die klastischen Komponenten ausgebildet sind. Damit ist die Rotfärbung der Sandsteine im wesentlichen im Sedimentationsbecken während oder unmittelbar nach der Ablagerung erfolgt. Die Intensität der Rotfärbung ist eine Funktion des primären Glimmergehaltes. Daher sind grobkörnige Sandsteine mit einem primär geringen Glimmergehalt heller als feinkörnige Sandsteine mit einem großen Glimmergehalt.

Die *Schwermineralzusammensetzung* ist sehr dürftig. Es treten nur sehr stabile Schwerminerale wie Turmalin, Rutil, Zirkon und Apatit auf. Granat, Disthen, Staurolith, Sillimanit, Epidot, Hornblende, Augit und andere instabile Schwerminerale wurden nur in ganz vereinzelt Exemplaren angetroffen. Da fast nie stark korrodierte Körner oder kleine Relikte dieser Minerale vorkommen, müssen sie schon vor der Sedimentation weitgehend entfernt gewesen sein.

Der *Apatit* galt bisher als ein sehr instabiles Mineral (ANDRÉE 1936, SINDOWSKI 1949). Er ist aber in den randnahen Sandsteinen mit einem erheblichen Anteil vertreten. Die Körner sind zwar zum Teil getrübt, zum Teil aber erstaunlich frisch und zeigen keine Korrosionserscheinungen.

Zirkon. In den Westgebieten treten zonare Zirkone auf, deren Zonarstruktur durch prädiagenetische Verwitterung aufgetreten sein kann.

Turmalin und *Rutil* zeigen außer Korrosion besonders in grobkörnigen Sedimenten keine Veränderungen, die auf prädiagenetische Verwitterung hinweisen.

An *opaken Schwermineralen* waren prädiagenetisch Ilmenit und Magnetit vorhanden, an denen keine Verwitterungsvorgänge vor der Diagenese wahrgenommen wurden. Sie sind zum größten Teile mit einer dünnen, roten Eisenoxyschicht überzogen.

Die Bildung oxydischer Eisenerze, vorwiegend aus $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit) bestehend, und das Fehlen von wasserhaltigen Neubildungen, wie Brauneisen und Chlorit, läßt auf ein arides Klima schließen.

2. Diagenese.

Zur Diagenese seien hier alle jene Vorgänge gerechnet, die nach Abschluß der Sedimentation begannen und unter Umständen in mehreren Phasen auf-

einander folgten. Nicht mehr zur Diagenese gehören Veränderungen, die nach Wiederheraushebung und Freilegung des Sedimentes in der Tiefe durch Grundwasser oder an der Oberfläche erfolgten.

Die Art der diagenetischen Veränderungen ist an Korngröße und Mineralzusammensetzung des Sandsteines gebunden. Es lassen sich in der Beckenfazies wie in der Randfazies zwei durch diagenetische Veränderungen entstandene Sandsteintypen unterscheiden:

Im Beckeninneren 1. Sandsteine mit quarzitischem Bindemittel, 2. Sandsteine mit eisenoxydischem Bindemittel.

In der Randfazies 1. Sandsteine mit quarzitischem Bindemittel, 2. Sandsteine mit teilweise quarzitischem, eisenoxydischem und fehlendem Bindemittel.

Neben diesen Sandsteinen wurde in Obernburg noch eine Gruppe von Sandsteinen mit chloritischem Bindemittel ausgeschieden. Diese sind hell gefärbt und fallen mit Grundwasserhorizonten oder oberflächennahen Gesteinen zusammen (Abb. 7). Ich vermute daher, daß die Entstehung des Chlorits und der mit ihm in Zusammenhang stehenden Zersetzungsprodukte durch die Einwirkung des Grundwassers bedingt ist, und es soll deshalb dieser ganze Komplex von Veränderungen bei der Grundwassertätigkeit besprochen werden. Primär gehört der größte Teil der grundwasserveränderten Gesteine zu der Sandsteingruppe mit eisenoxydischem Bindemittel.

a) Diagenetische Veränderungen in den Sandsteinen mit quarzitischem Bindemittel.

In grobkörnigen Sandsteinen mit einem Feldspatgehalt um 20%, mit geringem oder fehlendem Glimmeranteil, fanden statt: 1. keine Korrosion, sondern Weiterwachsen von Quarz und teilweise Feldspat, also Ausscheidung von Kieselsäure; 2. die oxydischen Eisenerze sind mit über 60% in sulfidische Verbindungen — Pyrit — übergeführt worden.

In den quarzitischen Sandsteinen erfolgte also die Diagenese unter Ausfällung von Kieselsäure und Reduktion der Fe^{+++} -Verbindungen in Fe^{++} -Verbindungen.

b) Diagenetische Veränderungen in Sandsteinen mit eisenoxydischem Bindemittel.

Es handelt sich um feinkörnige, glimmerreiche Sandsteine, bei denen in der prädiagenetischen Verwitterungsphase im Absatzbecken Eisen aus den Glimmern gelöst wurde und sich als dicke Eisenoxydkruste um die klastischen Körner legte. In ihnen fanden statt:

1. Korrosion von Quarz und Feldspat. Die aufgelöste Kieselsäure wurde weggeführt, da sie nicht wieder im Sediment ausgeschieden wurde.

2. Die Schwerminerale Rutil, Zirkon und Turmalin zeigen keine Veränderungen. Im Profil Hirschhorn und in verschiedenen Gesteinen aus dem Schwarzwald kommt gut gerundeter Apatit mit einem sekundären Wachstum im Sediment vor.

3. Die opaken Schwerminerale bestehen vorwiegend aus Ilmenit und Magnetit, die bei der Diagenese nicht verändert wurden.

Die diagenetischen Vorgänge in den eisenoxydischen Sandsteinen sind also sehr gering. Sie beruhen auf einem Abtransport der Kieselsäure nach Korrosion von Quarz und Feldspat.

Über den *Vorgang der Auflösung und Ausfällung der Kieselsäure* bei der Diagenese lassen sich noch keine endgültigen Aussagen machen. Es treten im Profil Obernburg, wie in anderen untersuchten Profilen, manchmal bis zu 10—50 m mächtige, vorwiegend quarzitisches Sandsteine mit Kieselsäureausfällung auf, auf die ebenso mächtige Serien von eisenoxydischen Sandsteinen, Tonen und Glimmerlagen folgen können. Andererseits kann aber auch ein rascher Wechsel von quarzitisches und oxydischen Sandsteinen erfolgen. Die diagenetische Ausbildung der Sandsteine ist völlig abhängig von der Zusammensetzung des sedimentierten Materials, von Korngröße und Mineralzusammensetzung. In quarzitisches Sandsteinen muß Kieselsäure zugeführt worden sein, und zwar bei mächtiger Ausbildung sehr viel. Da der Bedarf nicht aus der direkt über- oder unterlagernden Schicht gedeckt werden konnte, muß die Kieselsäure über größere Strecken herbeigeführt worden sein.

Über die Richtung der Kieselsäurewanderung lassen sich nur Vermutungen anstellen. Es bestehen zwei Möglichkeiten:

1. Auflösung der Kieselsäure an der Oberfläche, deszendentes Wandern und Ausfällung in der Tiefe.

2. Auflösung der Kieselsäure in der Tiefe und aszendentes Wandern und Ausfällung an der Oberfläche.

Für 2. sprechen: a) Die starke Auflockerung der klastischen Komponenten durch sekundäre Anwachsstreifen der Quarze, die unter Bedeckung nicht möglich gewesen wäre. b) Die lokal auftretenden Kieselkrusten und Karneolbildungen. c) Der stärkere Aufwärtssog des Grundwassers und damit stärkere Verdunstung in den großporigen, grobkörnigen, weitgehend eisenoxydfreien Sandsteinen. d) Lösungserscheinungen unter Verzahnung von Quarz und Feldspat in den oxydischen Sandsteinen waren nur in der Tiefe unter Druck möglich.

3. Postdiagenetische Veränderungen.

Unter postdiagenetischen Veränderungen seien zwei Vorgänge zusammen gefaßt, die nach Wiederheraushebung in den Abtragungsbereich stattfanden a) Veränderung durch das Grundwasser, b) Veränderung durch Oberflächenverwitterung.

a) Veränderungen durch das Grundwasser.

Diese lassen sich am besten in der Bohrung Obernburg, in der 5 Grundwasserhorizonte angeschnitten wurden, beobachten (Abb. 7).

Grundwasserhorizonte liegen in	36,0 m	mit	7,4 l/sec
	74,5 m		12,0 l/sec
	114,0 m		12,6 l/sec
	148,0 m		12,2 l/sec
	170,0 m		5,8 l/sec

Die Grundwasseranalysen wurden vom Werkslaboratorium Obernburg durchgeführt, wobei Wasserentnahme bei Probe 1—4 und 6 unter fraglicher Absperung des Oberflächenwassers erfolgte, während bei Probe 5 das Oberflächenwasser sicher abgesperrt war.

Da einerseits im Grundwasser Substanz gelöst ist, andererseits die Sandsteine im Grundwasserniveau Veränderungen in Form von Entfärbung und Zermürbung erfahren, müssen im Grundwasserhorizont mineralogische Veränderungen der Sandsteine vor sich gehen.

Tabelle 11. Grundwasseranalysen aus der Bohrung Obernburg a. Main.

Datum	Gesamt- härte	CO ₂ Härte	Fe	Cl	NO ₂	NO ₃	NH ₄	KMnO ₄	CO ₂	HCO ₃	O	SO ₄	SiO ₂	Mn	PH
			in mg/l												
Oberflächenwasser etwa 15 m Tiefe, handgeschöpft.															
9. 9. 49	2,2	2,0	0,30	11,0	2,0	0,04	0,8	14,2	—	—	—	19,0	—	—	6,2
1. Pumpversuch 35 m Tiefe (Oberflächenwasser abgesperrt?).															
22. 9. 49	2,5	1,5	0,20	11,0	3,0	0,04	0,0	2,2	4,0	39,0	12,8	18,0	—	—	6,3
2. Pumpversuch 75 m Tiefe (Oberflächenwasser abgesperrt?).															
7.10. 49	1,9	1,7	0,06	12,0	1,0	0,03	0,6	5,1	6,1	37,0	9,0	15,0	4,2	0,03	6,5
3. Pumpversuch 114 m Tiefe (Oberflächenwasser abgesperrt?).															
26.10. 49	1,9	1,7	0,10	14,0	6,0	0,02	0,0	1,3	7,0	39,0	11,9	11,0	4,3	0,03	6,3
4. Pumpversuch 148 m Tiefe (Oberflächenwasser abgesperrt?).															
9.11. 49	3,6	2,8	0,08	41,0	2,0	0,03	0,0	1,9	7,0	60,0	11,8	14,0	7,8	0,04	6,5
5. Pumpversuch 20 m Tiefe (Oberflächenwasser abgesperrt).															
6.12. 49	2,2	1,8	0,10	14,0	4,0	0,0	0,0	3,8	2,2	37,0	12,1	11,0	13,8	0,05	6,0
6. Pumpversuch 20 m Tiefe mit Oberflächenwasser.															
13.12. 49	2,5	1,8	0,08	14,0	4,0	0,0	0,0	2,2	2,2	43,0	11,85	14,0	3,2	0,0	6,0

Wie die Profilskizze Obernburg (Abb. 7) zeigt, tritt das Grundwasser immer direkt oder wenige Meter über Lettenschichten auf. Die ersten wasserstauenden Schichten sind bei rund 38 m. Die hangenden Schichten sind wohl zum Teil durch Grundwasser gebleicht und so stark zermürbt, daß sie manchmal mit der Hand zerbröckelt werden können. Beim Bohren machte sich diese Mürbheit durch Nachfall unangenehm bemerkbar. In den tieferen Schichten treten immer wieder Lettenlagen auf, die teilweise heute als Grundwasserstauer tätig sind. Im Hangenden und Liegenden dieser Tonschichten häufen sich die Bleichungszonen, die manchmal wie ein bindemittelfreier Sand zerbröseln.

Über dem Grundwasserhorizont von 74,5 m und der Zone 94—102 m wurde Nachfall bei der Bohrung beobachtet.

Sicher durch Grundwassereinwirkung verändert sind die Proben 12/15/16/17 weiß 28/31/62/65/69 von Obernburg. Es handelt sich um chloritisierte Sandsteine, die primär zu den eisenoxydischen Sandsteinen gehörten. Nicht alle eisenoxydischen Sandsteine wurden in gleicher Weise durch das Grundwasser verändert, sondern bevorzugt mittelkörnige Sandsteine mit einem Korngrößenmaximum von 0,1—0,2 mm \varnothing gegenüber feinkörnigen Sandsteinen und Tonen, da diese eine günstige Porenweite für die Grundwasserzirkulation aufweisen. So wird z. B. beim Vorhandensein von Tongallen in einem grundwasserbeeinflussten Sandstein immer erst der grobkörnige Sandstein entfärbt, während die Tongallen rot bleiben. Nur in sehr stark veränderten Schichten findet ein Eisenabtransport aus den Tongallen statt.

a) Mineralveränderungen. Leichtminerale.

1. Starke Korrosion von Quarz und Feldspat durch Lösung und Abtransport von Kieselsäure. Wie die Grundwasseranalysen (Tabelle 9) zeigen, sind bis zu 14 mg Kieselsäure im Grundwasser gelöst. Der pH-Wert liegt zwischen 6 und 7, also in einem Bereich, der eine Auflösung der Kieselsäure ermöglicht (CORRENS 1950) (Abb 8). Da die Löslichkeit von Quarz noch sehr viel geringer als

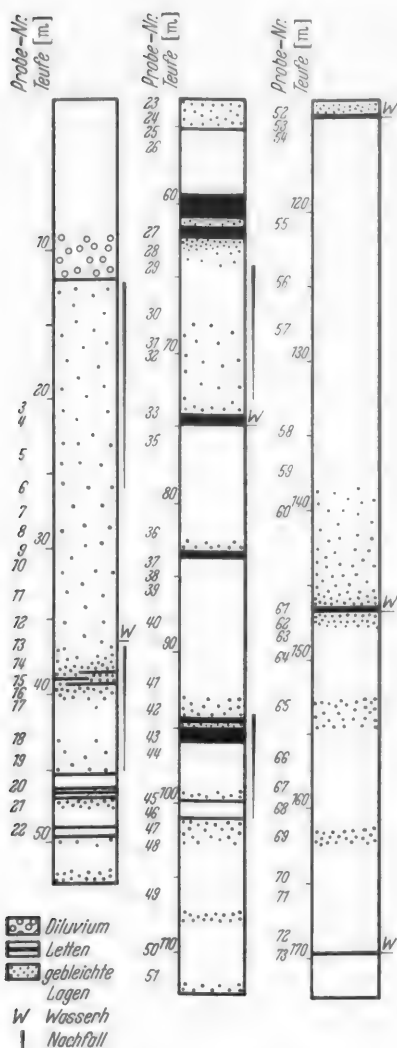


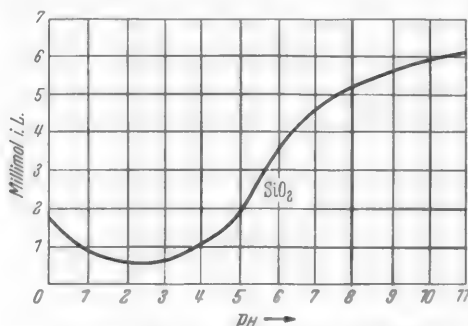
Abb. 7. Beziehungen zwischen Tonlagen, Wasserhorizonten und Bleichungszonen im Profil Obernburg a. M.

von SiO_2 -Gel ist, wird die Sättigung, die für SiO_2 -Gel bei $p_H = 6,5$ bei etwa 230 mg/l liegt, längst nicht erreicht.

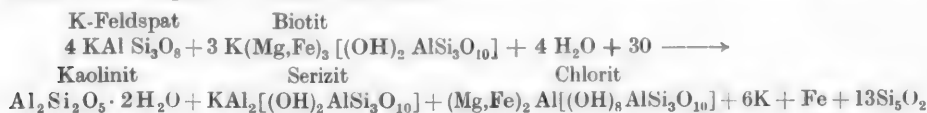
2. Mittlere bis starke Zersetzung der Feldspäte in Chlorit, Serizit und Kaolinit. Chloritische Sandsteine besitzen einen sehr hohen Feldspatanteil in den kleinen Korngrößen im Gegensatz zu den oxydischen oder quarzitischen Sandsteinen. Es ist anzunehmen, daß auch hier das primäre Feldspatmaximum in den kleinen Korngrößen nicht extremer entwickelt war als in den anderen Sandsteinen. Die starke Feldspatanreicherung in den kleinen Fraktionen der chloritischen Sandsteine ist durch Zerfall der stark kaolinisierten und chloritisierten großen Feldspäte zu deuten.

3. Bildung großer Mengen chloritisierter Bindemittels unter fast gänzlichem Verschwinden der roten eisenoxydischen Häute und der Glimmer in der Grundmasse.

Daraus kann man schließen, daß der Chlorit unter Verwendung von Glimmer oder


 Abb. 8. Löslichkeit von SiO_2 -Gel in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach CORRENS 1950).

Glimmerverwitterungsprodukten, Eisenoxiden und Feldspat entsteht, und man kann etwa folgende Formel aufstellen:



Entsteht nicht ein Chlorit-Serizit-Kaolinitgemisch, sondern nur Chlorit, so wird das Eisen aus den Eisenoxydhäuten verwendet. Nach der Formel wird bei der Umwandlung in Chlorit, Kaolinit und Serizit Kieselsäure und eventuell etwas Eisen frei. Wie die Grundwasseranalysen zeigen, werden Kieselsäure und Eisenverbindungen mit dem Wasser weggeführt.

Schwerminerale.

Die durchsichtigen Schwerminerale setzen sich aus sehr stabilen Mineralen zusammen und erfahren weder qualitativ noch quantitativ eine feststellbare Veränderung. Die Erze — ursprünglich aus Ilmenit und Magnetit bestehend —, die bei der Diagenese der quarzitischen Sandsteine in Pyrit übergeführt wurden, werden durch das Grundwasser in auffälliger Weise verändert. Wie Tabelle 8a zeigt, geht etwa ein Drittel der Erze in Brauneisen über. Aus einem geringen Teil der oxydischen Erze entsteht Pyrit, der meist große, unregelmäßige Körner bildet, die mit einer dünnen Brauneisenschicht überzogen sind.

In den durch Grundwassereinwirkung veränderten Gesteinen fanden also folgende Prozesse statt: 1. Reduktion von Fe^{+++} zu Fe^{++} . 2. Umwandlung von wasserfreien oder wasserarmen Verbindungen in wasserhaltige Verbindungen.

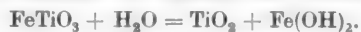
Die Chloritisierung der Grundmasse ist nur das erste Stadium der Grundwassereinwirkung. Schon mit bloßem Auge sind in vielen Sandsteinen ausgewaschene Tongallen und Hohlräume zu beobachten. Beim Fortschreiten der Grundwassertätigkeit wird der mechanisch sehr wenig widerstandsfähige Chlorit wieder herausgespült. Es bleiben nur noch Chlorithäutchen um die klastischen Komponenten, die einen so geringen Zusammenhalt bieten, daß bei der geringsten mechanischen Beanspruchung sofort ein Zerfall des Gesteines erfolgt.

β) Zeit der Grundwasserveränderungen. Die Grundwassertätigkeit ist wahrscheinlich schon sehr alt und wurde aktiviert durch die Zerstörung der schützenden Deckschichten über dem Buntsandstein, also durch die Abtragung von Keuper und Muschelkalk. Die Grundwassertätigkeit stabilisierte und konzentrierte sich auf bestimmte Niveaus mit der Herausbildung der heutigen Landoberfläche und ihrer lokalen Errosionsbasis, die im Fall Obernburg der Main darstellt. Wie pliozäne Funde aus dem Saaletal beweisen, muß der Main im Unterlauf bereits im Pliozän die heutige Talsohle erreicht haben (WELTE 1931). Daher fällt die Anlage der Grundwasserhorizonte wie auch die tiefgründige Verwitterung der Sandsteine in der Talsohle spätestens in die Zeit des Jungtertiärs. Für das Höchstalter gibt es bisher noch keine sicheren Nachweise. Da seit dem Pliozän das Klima erheblichen Schwankungen unterworfen war, kann auch die Grundwassertätigkeit ihrer Art und Intensität nach erheblich gewechselt haben.

b) Veränderungen durch Oberflächenverwitterung.

Zur Untersuchung der Oberflächenverwitterung wurden die Profile Hirschhorn und Randgebiete herangezogen. Als durch Oberflächenverwitterung bedingt wurden folgende Vorgänge herausgestellt:

1. Weitgehender Ersatz der roten Eisenoxydhäute durch Chlorit.
2. Fortschreitende Zersetzung der Feldspäte in Chlorit, Serizit und Kaolinit.
3. Zersetzung der Biotite unter Chlorit- und Hämatitbildung.
4. Bildung eines chloritischen Bindemittels in eisenoxydischen Sandsteinen, das bei fortschreitender Verwitterung wieder ausgewaschen wird.
5. Auswaschung des feinkörnigen, klastischen Bindemittels.
6. Sekundäre Ausscheidung von Kieselsäure durch Verheilen von Korrosionsbuchten und idiomorphes Quarzwachstum.
7. Umwandlung der Magnetite und Pyrite in Brauneisen.
8. Umwandlung der Ilmenite in Anatas und Brauneisen



9. Eine Veränderung der stabilen Schwerminerale Turmalin, Zirkon und Apatit konnte nicht festgestellt werden.

Während die Grundwassertätigkeit auf ganz bestimmte Horizonte mit außerordentlich intensiven Veränderungen beschränkt ist, finden sich Oberflächenverwitterungsvorgänge in allen Sandsteinen der heutigen Oberfläche unabhängig von Korngröße und Lage im Profil. Für die Intensität der Vorgänge ist neben der Durchlässigkeit des Gesteins — bedingt durch Korngröße und Bindemittel — die Reliefenergie und damit die Abtragungsgeschwindigkeit des verwitternden Gesteins verantwortlich.

Da die Oberflächeneinwirkung wegen der fortschreitenden Abtragung in den untersuchten Gebieten jünger als die Grundwassertätigkeit ist, außerdem wegen der fehlenden ständigen Durchtränkung mit Wasser die Lösungsenergie geringer ist, sind die Oberflächenveränderungen weniger kräftig als die grundwasserbedingten Umwandlungen. Sie verlaufen aber grundsätzlich in der gleichen Richtung, nämlich einer Chlorit-Serizit-Kaolinitbildung.

Zusammenfassung.

Das Ziel der Arbeit war, die Petrogenese des mittleren Buntsandsteins Süddeutschlands unter besonderer Berücksichtigung der grundwasserbedingten Mineral- und Gesteinsveränderungen kennenzulernen.

Der 1. Teil gliedert sich in: 1. Hauptbestandteile und ihre Veränderungen; 2. Schwerminerale und ihre Veränderungen.

Die Hauptbestandteile bestehen aus Quarz, Feldspat, Glimmer und Hämatit, die einer genauen mineralogischen Untersuchung unterzogen wurden. Ferner wurde die vertikale und horizontale Verbreitung dieser Minerale im süddeutschen Buntsandstein untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, daß die verschiedenen Profile eine Abhängigkeit der Mineralzusammensetzung von der Korngröße aufweisen, und zwar besitzen alle Sandsteine Quarz als Hauptmineral, daneben: a) feinkörnige Sandsteine viel Glimmer und Hämatit, nicht sehr viel Feldspat; b) mittelkörnige Sandsteine wenig Glimmer und Hämatit, verhältnismäßig viel Feldspat; c) grobkörnige Sandsteine wenig bis keinen Glimmer und Hämatit, nicht sehr viel Feldspat (s. die entsprechenden Tabellen). Die Tonlagen besitzen Quarz als Hauptbestandteil, daneben wenig Feldspat und viel Glimmer und in den feinsten Fraktionen Hämatit.

Korngrößenverteilung und Mineralinhalt waren für die späteren Veränderungen bestimmend.

Außerdem konnte eine regionale Differenzierung des klastischen Anteils in bezug auf Korngröße, Feldspat- und Glimmergehalt festgestellt werden, wobei keine Abnahme des Feldspatgehaltes vom SW-Rand zum Beckeninneren zu verzeichnen ist.

Die durchsichtigen Schwerminerale setzen sich aus den sehr stabilen Mineralen Zirkon, Turmalin, Rutil und Apatit zusammen. Die opaken Schwerminerale bestehen primär aus Ilmenit und Magnetit, die spätere Veränderungen erfahren haben. Eine vertikale Gliederung nach Schwermineralmenge und -zusammensetzung war nicht möglich, wohl aber ist eine horizontale Differenzierung zu verzeichnen.

Aussagen über die Art des Transportes aus Kornoberflächenerscheinungen konnten nicht gemacht werden.

Im 2. Teil werden die umwandelnden Vorgänge durch prädiagenetische Verwitterung, Diagenese und postdiagenetische Veränderungen wie Grundwassertätigkeit und Oberflächenverwitterung besprochen und gezeigt, daß bei der prädiagenetischen Verwitterung Kaolinisierung von Feldspäten und Zersetzung von Biotiten unter Bildung oxydischer Eisenhäute stattfand. Da keine wasserhaltigen Minerale gebildet wurden — wie Brauneisen und Chlorit —, kann ein

arides Klima bestanden haben. Die Diagenese vollzog sich unter Kieselsäurelösung in feinkörnigen eisenoxydreichen Sandsteinen und Ausfällung in grobkörnigen eisenoxydarmen Sandsteinen unter Wachstum von Quarz und Feldspat. In diesen quarzitischen Sandsteinen fand Umwandlung von Ilmenit und Magnetit zu Pyrit statt. Durch die Grundwassereinwirkung erfolgte eine Chloritisierung und Kaolinisierung des Gesteins unter Zerstörung von Feldspäten, Glimmern und Eisenoxydhäuten. Ein großer Teil der opaken Schwerminerale wurde in Brauneisen übergeführt. Die Oberflächenverwitterung ging prinzipiell in der gleichen Richtung, war aber wegen der kürzeren Einwirkungsdauer in den untersuchten Gebieten weniger intensiv.

In Tabelle 10 sind nochmals die wichtigsten Veränderungen, die die beckeninneren Sandsteine im Laufe ihrer Genese erfuhren, zusammengestellt.

Zur Durchführung der Arbeit stellte mir die Deutsche Forschungsgemeinschaft eine Hilfskraft, Apparate und Geldmittel zur Verfügung, wofür ich ihr an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte. Den Herren Prof. CORRENS und Prof. WURM danke ich herzlich für manche Anregungen, die ich im Laufe der Arbeit von ihnen erhielt. Für die Durchführung der röntgenographischen Arbeiten, die ich großzügigerweise im Mineralogischen Institut Erlangen machen durfte, möchte ich Herrn Prof. ERNST danken. Meiner Laborantin Fräulein H. Röder danke ich für die Präparation der Gesteine und für die Durchführung vieler Serienarbeiten.

Tabelle 10. Vereinfachte Darstellung der Vorgänge im mittleren Buntsandstein Süddeutschlands.

	Eisenoxydische Sandsteine	Quarzitische Sandsteine
I. Klastischer Anteil.		
Korngrößenmaximum	0,06—0,2 mm \varnothing , < 0,06 mm > 20%	0,2—0,4 mm \varnothing , < 0,06 mm < 10%
Feldspatgehalt	16—28 %	18—20 %
Glimmergehalt	viel, bis 4 %	sehr wenig
II. Prädiagenetische Verwitterung im Abtragungsgebiet.		
Kaolinisierung der Feldspäte	leicht	leicht
Im Ablagerungsgebiet:		
Zersetzung von Glimmer und Bildung von Eisenoxydkrusten um die klastischen Körner	Dicke Eisenoxydkrusten, da viel Glimmer zersetzt. Intensive Rotfärbung	sehr dünne Eisenoxydkrusten, da wenig Glimmer zersetzt. Schwache Rotfärbung
Korrosion der Turmaline	schwach	stark
III. Diagenese.		
Quarz	korrodiert	weitergewachsen
Feldspat	korrodiert	teilweise weitergewachsen
Magnetit, Ilmenit	unverändert	in Pyrit übergegangen
Apatit, soweit vorhanden	manchmal weitergewachsen	manchmal weitergewachsen
IV. Grundwassertätigkeit.		
Quarz	korrodiert	korrodiert
Feldspat	teilweise Umwandlung in Chlorit-Kaolinit-Serizit	in Chlorit umgewandelt
Eisenoxydkrusten	in Brauneisen und teilweise Pyrit umgewandelt	
Feinkörnige Zwischenmasse	Umwandlung in Chlorit-Kaolinit-Serizit	
V. Oberflächenverwitterung.		
Feldspat	teilweise Umwandlung in Chlorit-Kaolinit-Serizit	
Eisenoxydkrusten	Umwandlung in Chlorit	
Magnetit/Ilmenit	Umwandlung in Brauneisen, teilweise Anatas	
Feinkörnige Zwischenmasse	Umwandlung in Chlorit-Kaolinit-Serizit	

*Bohrprofil Obernburg nach EBERT.**Schichtprofil.*

- | | |
|--|------------|
| 0— 0,6 m Mittelsand, bräunlichgelb. | } Alluvium |
| — 1,7 m Grobsand, rötlichbraun, glimmerig. | |
| — 2,0 m Feinsand, rötlichbraun, glimmerig. | |
| — 3,2 m Grobsand, rötlichbraun. | |
| — 5,0 m Mittelkies (Buntsandsteingerölle) mit Grobsand. | |
| — 7,0 m Mittelkies (Buntsandstein- und Quarzgerölle), in beiden Schichten einzelne Gerölle bis Kopfgröße. | } |
| — 9,0 m Mittel- und Feinkies mit Grobsand (Gerölle: Kieselschiefer, Quarz, Buntsandstein). | |
| — 10,5 m Mittel- und Grobkies (Buntsandsteingerölle mit Geröllen bis über Kopfgröße). | |
| — 12,0 m dgl., auch Quarzgerölle. | |
| — 12,3 m quarzitischer grober Sandstein, porös, mit vielen kleinen vertonten Feldspäten. | |
| — 21,0 m Sandstein, rot, tonig, sehr feinkörnig (keine Kerne). | |
| — 26,6 m Sandstein, weiß, mittelkörnig, mit viel vertontem Feldspat, klüftig (Klüfte steil mit Braunsteinschwarten), mit bis zentimetergroßen Tongallen, 30 % Kernverlust. | |
| — 27,3 m Sandstein, feinkörnig, rot, mit bis 3 mm großen weißen kugeligen Tongallen. | |
| — 28,5 m wie vorletzte Schicht. | |
| — 28,9 m Sandstein mittelkörnig, rot bis weiß gebändert (Streifen 1—3 mm dick), reich an vertontem Feldspat. | |
| — 29,2 m wie 21,0 m bis 26,6 m, Tongallen linsig in der Schichtung, bis 0,5 × 3 cm groß. | |
| — 29,5 m Sandstein, mittelkörnig, rot-weiß gebändert (etwa 15° fallende Schrägschichtung). | |
| — 31,5 m Sandstein, quarzitisch, rötlichweiß, fein dunkel gestreift (schwebend), reich an Tongallen bis 3/4 cm Ø (rundlich). | |
| — 31,8 m Sandstein, quarzitisch, feinkörnig, rötlichweiß, stark porös, bis 31,8 m über faustgroße rote Tongallen. | |
| — 34,1 m Sandstein, fein bis mittelkörnig, weiß, reich an vertontem Feldspat, mit vielen 3—6 mm großen, flachlinsig in der Schichtung liegenden Tongallen. | |
| — 36,1 m Sandstein, klüftig, rötlichbraun (brauneisenreich), sehr fein gelbbraun gestreift (Schichtung wechselnd, bis 10° geneigt), auf den Klüften Brausteinbeläge. | |
| — 36,2 m derselbe Sandstein, gleichmäßig gelbbraun. | |
| — 36,5 m Sandstein, mittelkörnig, hellrötlichgrau, quarzitisch mit roten Tonlinsen bis 2 cm Ø. | |
| — 38,5 m Sandstein, mittelkörnig, rötlichgrau, mit etwas Ton in den Poren, senkrechte Klüfte. | |
| — 40,0 m Sandstein, mittelkörnig, rötlichgrau, mit feinen roten Streifen (sehr tonreich, etwa 2 mm dick, in 3—15 mm Abstand). | |
| — 41,5 m Sandstein, hellrötlichgrau, mittelkörnig, mit sehr wenigen Tonlinsen, und etwas toniger Füllung zersetzter Feldspat?, Probe von 41,5 m, rostbedeckte sandige Klüfte. | |
| — 42,3 m Sandstein, rot, mittelkörnig, mit 1—3 mm großen hellgelben Fleckchen (Bleichung?). | |
| — 43,5 m dgl., aber mit zahlreichen weißen Lagen von 1—2 mm Dicke, in 5—15 mm Abstand (Substanz genau wie der rote Sandstein, nur Farbe ausgebleicht, etwas farbloser Glimmer). Probe von 43,5 m: hellroter Sandstein mit etwas verpontem, feinverteiltem Feldspat und senkrechten Klüften, von denen aus das Gestein gebleicht ist. | |
| — 44,0 m Sandstein, quarzitisch, rot, stark porös (0,1—1 cm große, tiefe, rote, meist ausgespülte Tongallen). | |
| — 45,5 m Sandstein, rot, mit nur wenig sehr feinem, vertontem Feldspat und etwas Glimmer, in einzelnen Lagen heller quarzitisch. Senkrechte Klüfte mit Quarzbelag. | |
| — 46,5 m Sandstein, rot, sehr tonig, lagenweise überhaupt reiner, roter Ton (keine Kerne). | |
| — 46,8 m Sandstein, quarzitisch, rot, hell-dunkel fein gestreift (waagrecht), mit etwas vertontem Feldspat. | |
| — 47,8 m Letten, rot, glimmerig, sehr tonig. | |
| — 47,8 m Sandstein, hellrot, fein waagerecht dunkelrot gestreift, stark eingekieselt, wenig Feldspat, mit roten dünnlinsigen Tongallen in der Schichtung (oft ausgelaugt), senkrechte unebene Klüfte. | |
| — 48,6 m dgl., ohne die dunklen Bänder, dafür mit gelegentlicher Kreuzschichtung vonmäßigem Fallwinkel (etwa 10°) durch die Tonlinsen markiert. | |
| — 49,2 m ähnlich, aber fein hellgrau gebändert (waagrecht), senkrechte Klüfte mit Brausteinbelag. | |

- 49,7 m Sandstein, rot, sehr tonreich, einzelne, 1—2 mm dicke Lagen sind reiner, roter Ton, viele 1—1,5 mm große, weiße, kugelige Bleichungsflecken.
- 52,1 m Sandstein, hellrot, kieselig-glimmerig, mittelkörnig, tonarm.
- 52,4 m dgl., mit vielen weißen Streifen, die waagrecht oder flach liegen (bis 10° bis 75° fallende Klüfte).
- 53,7 m Sandstein, rot, sehr feldspatarm, eingekieselt, reich an feinen Tonhäutchen und sehr dünnlinsigen, oft ausgespülten Tongallen, Fallen wechselt stark von 0—10°.
- 54,5 m Sandstein, etwas gröber, quarzitisches, stark porös und klüftig (Braunsteinbelag).
- 54,6 m Letten, rot, etwas glimmerig, sehr tonig.
- 57,0 m Sandstein, feinkörnig, hellrot, tonarm, Poren mit kristall. Substanz ausgefüllt, so daß die Bruchflächen spiegeln (Probe von 56,2 m), nach dem Dünnschliff handelt es sich um Feldspat-Spaltflächen. Der weiter oben im Profil vertonte Feldspat ist also hier noch erhalten. Schönes Lagengefüge, zum Teil weiß, öfters aber dunkelrot, waagrecht, oder bis 15° geneigt (deutliche Kreuzschichtung) senkrecht stehende, schwarz belegte Klüfte. Gestein dicht, nur von 56,3—56,4 m porös.
- 58,9 m wie vorhin, aber ohne die farbige Bänderung, mit einzelnen Tongallen.
- 59,0 m dgl., aber sehr porös, offene Klüfte in der Schichtung und senkrecht dazu.
- 60,4 m Letten, tonig, gelbgrau gebändert. Die Auslaugungserscheinungen finden sich anscheinend mit Vorliebe direkt über abgedichteten Lettenschichten, die die einzelnen Grundwasserstockwerke trennen.
- 61,2 m Sandstein, recht tonig, glimmerreich, fein hellrot bis dunkelrot gestreift.
- 61,4 m Sandstein wieder fester (wie 57,0—58,9 m).
- 61,8 m Letten, sehr tonig, glimmerreich.
- 62,3 m Sandstein, hellgrau, mittelkörnig, recht tonig, aber etwas fein porös.
- 64,0 m Sandstein, wie bei 57,0—58,9 m mit steilen Klüften.
- 67,5 m Aus diesem Abschnitt fast keine Kerne. Offenbar überwiegt roter Ton mit weißen Sandstreifen. Kleine Kernstücke von tonigem, rotem Sandstein mit weißen Bleichungskügelchen.
- 67,7 m Sandstein, rot, noch immer tonig, fein gestreift. Der Ton ist tief rot, fein verteilt, oder in dünnen Häutchen, glimmerig.
- 70,0 m Sandstein, hart, kieselig, hellrot, sehr fein gebändert (bei 69,0 m auf 10 cm weiß und stark tonig); Schichtung 0—5° geneigt; bei 68,5 m porös, Auswaschung roter Tongallen; senkrechte Klüfte mit schwarzem Belag.
- 74,5 m Sehr großer Kernverlust (nur 1,5 m Kerne auf 4,5 Bohrmeter). Die Kerne zeigen zum Teil roten Ton mit 0,5—1 cm dicken weißen Sandlagen oder roten Sandstein mit weißen Bleichungskügelchen, oder stark roten tonigen Sandstein mit schwacher Bänderung (sandige Lagen heller, tonige Lagen dunkler rot), einmal auch kieseligen Sandstein mit zahlreichen, meist ausgespülten, roten Tonlinsen (daher porös). Als tiefstes: Roter Ton.
- 74,9 m Sandstein, stark porös (ausgeschwemmte Tongallen).
- 75,6 m Sandstein, tonig, dunkelrot, feinkörnig.
- 78,2 m Sandstein, reich an vertontem Feldspat, mit steilen ockerbelegten Klüften.
- 81,9 m Sandstein, sehr feinkörnig, etwas tonig (Kern fast völlig verloren).
- 82,7 m Sandstein, hellrot, fein weiß gestreift, feinkörnig mit vertontem Feldspat (viel Kernverlust).
- 85,3 m Sandstein, dunkelrot, sehr tonreich, feinkörnig; von 83,0—83,5 m so sandarm, daß man ihn als roten Letten bezeichnen kann.
- 94,5 m Sandstein, hart, sehr gleichmäßig; nur bei 92,9 m weiße Streifung und von 93,9—94,0 stark tonig (Kernverlust). Bei 88,0—88,5; 89,3—90,0; 93,0—93,7 m steile Klüfte, zum Teil mit Eisenockerbelag.
- 95,9 m Letten, tiefrot, feinsandig, bei 94,7—94,9 eine Bank sehr hellrötlichen, quarzitisches Sandsteins.
- 99,0 m Sandstein, mittelkörnig mit vertontem Feldspat und steilen Klüften (diese gebleicht).
- 100,0 m harter, sehr heller Sandstein, mit porös ausgelaugten Tongallen und senkrechten Klüften (viel Kernverlust).
- 101,0 m dunkelroter Letten, stark tonig, glimmerig.
- 107,9 m Sandstein, feinkörnig, etwas tonig, mit vielen 2 cm großen Bleichungsknoten.
- 112,0 m Sandstein, sehr gleichmäßig, mittelgrob mit etwas vertontem Feldspat. Kreuzschichtung bei 108,3 m und 112,0 m. Steile Klüfte bei 107,3—108,4 und 111,0 bis 112,0 m.

- 112,5 m Sandstein, rot, mittelkörnig, dünn-weiß gebändert.
- 113,6 m Sandstein, dunkelrot, feinkörnig, etwas tonig, mit steilen Klüften.
- 114,0 m Sandstein, mittelkörnig mit fein verteiltem vertontem Feldspat.
- 114,6 m Sandstein, feinkörnig, dunkelrot, sehr tonreich; von 114,0—114,2 m fast reiner, roter, glimmerreicher Ton.
- 132,0 m Sandstein, sehr gleichmäßig, mittelkörnig, hellrot, nur spärlich weiße Lagen (121,8; 123,8; 124,3; 126,5). Steile Klüfte bei 117,5—118,7; 125,0—126,0; ausgespülte Löcher bei 124,5—125,0; 126,0—126,5 und 128,5—129,0; Kreuzschichtung bei 127,8—128,3 und 129,0—130,5 m.
- 148,0 m Sandstein, aber überall mit 2—3 cm dicken weißen Lagen (reiner Sand). Einmal eine dünne Einlagerung roten Tons (147,3—147,4 m). Kreuzschichtung bei 142,0—142,8; steile Klüfte und große Poren bei 132,0; 133,5—134,9; 139,0 bis 139,6; 142,0—143,0; 143,3—144,1; 145,2—145,8.
Die Kerne bis 170,0 m sind nicht selbst durchgesehen, der Bohrmeister gibt an:
- 153,9 m Sandstein, rot, zum Teil klüftig.
- 162,7 m Sandstein, hellrot, weiß gestreift, grobkörnig mit Klüften.
- 168,5 m Grobkörniger, klüftiger, roter Sandstein mit schwachen Tonlagen.
- 170,0 m Grobkörniger, klüftiger, roter Sandstein. An folgenden Stellen ist starker Kernverlust zu verzeichnen gewesen:
Von 12,6—20,9 m überhaupt keine Kerne (200 mm \varnothing).
Kernverlust: 60% bei 20,9—23,8
40% bei 36,2—41,2
30% bei 41,2—46,5
40% bei 62,8—72,7
60% bei 79,6—84,0
55% bei 93,5—97,0
50% bei 97,0—102,0

Darunter nur noch unbedeutender Kernverlust. Von 93,5—102,0 etwas Nachfall; in dieser Tiefe dürfte der Hauptwasserzufluß liegen.

Mittlerer Buntsandstein, sm₁.

Steinbruch bei Hirschhorn am Neckar, linke Flußseite in der Schleife, letzter Bruch bei den Häusern in Richtung Neckarhausen.

Der Steinbruch ist noch verhältnismäßig frisch und scheint erst seit kurzem stillzuliegen.
Vom Liegenden zum Hangenden:

1. 5,0 m kompakter, mittel-grobkörniger Sandstein, ohne Auslaugungslöcher und Tongallen, Kreuzschichtung vorhanden, Bleichungsstreifen in hellrotem Sandstein, weiße Flecken.
2. 1,3 m helle Tonschiefer mit Glimmer und Pseudomorph. Fl., unten Einschaltung in 1., dickere Lagen nach oben ganz dünnplattig werdend.
3. 4,5 m mittel-grobkörniger, roter, verkieselter Sandstein, kompakt, keine Auslaugungslöcher, massenhaft dunkle Pseudom. Fl., daneben auch einige helle Fl.
- 3a. Nach oben Bleichungszone.
4. 0,9 m Wechsel rote Sandstein- (mit hellen Pseudom. Fl.) Bleichungszone mit feinen Tonbänken. Große Gerölle an der Basis der Tonbänken.
5. 1,5 m kompakte, mittel-grobkörnige, hellrote Bank. Wenig Tongalleneinlagen und wenig Auslaugungslöcher. Massenhaft dunkle Pseudom., deutliche Schichtung, zum Teil Ausbleichung in Schichtung. Unterhalb der hangenden Tonschicht eine Bleichungszone mit hellem Tupfenrand nach unten, etwa 30 cm breit.
6. Geröllhorizont, bestehend aus einzelnen bis 3 cm großen Geröllen, in einer, wenige Zentimeter mächtigen, roten Ton-Sandschicht.
7. Weiße und rote Ton-Sandschicht, mit schöner Kreuzschichtung, 0,3 m mächtig.
8. 1,4 m kompakter, mittelkörniger, roter Fels.
9. Dünne, rote Tonlage, nach links auskeilend.
10. 4 cm fester, verkieselter Fels, mittelkörnig, braune Pseudom. Fl. Kreuzschichtung, Bleichung ist diskordant und konkordant zur Schichtung. Oben reichlich Tongalleneinlagerung in der Schichtung.
11. 1,35 m Wechsel von 10—30 cm mächtigen roten Sandsteinbänken mit einigen Zentimeter mächtigen Tonlagen, reichlich Bleichung nach der Schichtung, kleine Pseudom. Fl.
12. 5,0 m kompakter, roter, verkieselter Sandstein mit braunen Pseudom. Fl., keine Tongallen, keine Auslaugung. Bleichung wenig nach Schichtung.

Tabelle 11a. Schwerminerale des Profils Oberburg.

Probe	Menge	Opake SM	Ilmenit Magnetit	Ilmenit- Brauneisen	Pyrit	Pyrit- Brauneisen	Brauneisen	Vererzter Quarz	Durchsichtige SM	Turmalin	Zirkon	Rutil	Glimmer	Zersetzungs- produkte	Ver- schiedenes	Unbe- stimmt														
																	100 % opake SM										100 % durchsichtige SM			
																	Korn- %	Korn- %	Korn- %	Korn- %	Korn- %	Korn- %	Korn- %	Korn- %	Korn- %	Korn- %	Korn- %	Korn- %	Korn- %	Korn- %
5/24 m	0,13	73,0	—	—	—	—	—	—	27,0	24,4	44,3	2,6	8,0	8,1	10,0	2,6	2,6													
6/26 m	0,10	66,0	—	—	—	—	—	—	34,0	74,9	—	1,5	8,9	12,4	Andalusit 0,8	1,5	1,5													
10/31,5 m	0,13	83,0	—	—	—	—	—	—	17,0	33,4	46,0	2,1	7,2	8,1	Andalusit 2,1	1,1	1,1													
11/33,8 m	0,13	51,0	—	—	—	—	—	—	49,0	59,6	17,5	4,2	5,5	11,8	Anhydrit 0,7	0,7	0,7													
12/35 m	0,50	82,3	—	—	—	—	—	—	17,7	29,9	30,0	3,8	11,7	18,3	Hämatit 5,8	0,5	0,5													
17/40,2 m (rot)	0,50	82,0	3,2	74,7	—	0,3	7,3	14,5	18,0	39,1	49,2	5,5	2,0	4,2	—	—	—													
17/40,2 m (weiß)	0,33	96,4	21,4	52,1	—	0,3	19,7	6,5	3,6	96,4	3,6	—	—	—	—	—	—													
18/43 m	0,16	74,5	40,4	9,3	4,4	0,5	34,2	11,2	25,5	38,7	16,4	0,4	14,7	20,2	Korbonat 9,6	—	—													
23/53 m	0,23	93,5	—	—	—	—	—	—	6,5	40,0	16,0	2,0	22,0	18,0	—	2,0	2,0													
24/54 m	0,10	76,0	—	—	—	—	—	—	24,0	82,2	9,3	—	1,3	4,6	Andalusit 1,3	1,3	1,3													
25/55 m	0,13	80,0	—	—	—	—	—	—	20,0	76,4	3,8	0,8	14,4	3,8	Korbonat 0,8	—	—													
26/56 m	0,16	80,7	—	—	—	—	—	—	19,3	58,2	28,9	2,7	0,9	8,5	Flußspat 0,4	0,4	0,4													
27/62 m (rot)	0,50	82,4	18,3	52,1	1,2	—	16,3	12,1	17,6	32,6	20,4	2,9	41,3	1,4	Titanit 1,4	—	—													
27/62 m (weiß)	6,50	95,5	—	—	—	—	—	—	4,5	14,3	38,7	—	43,8	—	3,2	—	—													
31/69 m	0,40	81,7	27,6	12,9	—	1,3	22,2	36,0	18,3	77,0	11,4	1,5	0,6	7,7	Fluß- spat 0,6	1,2	1,2													

33/74 m	0,23	83,1	—	—	—	—	—	—	—	16,9	28,0	47,6	6,6	10,4	5,2	Flußpat 0,4	1,8
35/76 m	0,26	87,5	—	—	—	—	—	—	—	12,5	51,2	7,7	—	15,4	14,1	Flußpat 3,8	7,8
40/88 m	0,13	93,2	—	—	—	—	—	—	—	6,8	35,1	42,5	2,9	13,7	2,9	—	2,9
48/103 m	0,16	79,2	—	—	—	—	—	—	—	20,8	52,6	12,6	—	11,7	18,3	Apatit 1,6 Granat 0,7	2,5
49/106 m	0,13	85,0	—	—	—	—	—	—	—	15,0	57,5	5,2	1,4	4,3	15,8	—	8,6
50/110 m	0,33	80,0	—	—	—	—	—	—	—	20,0	26,3	17,0	3,3	8,0	39,0	Anatas 0,8 Zoisit 3,3	1,5
51/112 m	0,26	87,3	21,8	0,4	54,5	—	—	—	14,8	8,5	35,2	23,4	2,4	12,8	11,8	Granat 0,8	5,5
55/121,5 m	0,08	89,5	12,8	—	73,7	—	—	—	9,0	4,5	54,8	17,7	2,2	14,6	4,2	Anatas 7,5 Titanit 1,4	3,3
56/125 m	0,20	90,4	27,8	—	45,7	—	—	—	20,8	5,7	33,2	40,8	6,6	12,9	1,3	Apatit 2,1 Anatas 2,8	3,9
59/142 m	0,06	84,4	—	—	—	—	—	—	—	—	53,6	7,9	0,6	23,6	10,5	Titanit 1,3 Granat 1,3 Flußpat 0,6 Titanit 0,6	1,3
60/145,5 m	0,13	87,2	26,7	—	64,2	—	—	—	6,8	2,3	22,4	55,2	5,3	2,7	7,2	Anatas 0,9 Anhydrit 1,8 Disthen 3,6	0,9
65/154 m	0,10	65,0	29,8	9,9	10,8	0,4	18,0	31,1	35,0	67,7	19,0	3,1	3,1	1,1	—	Apatit 0,6 Epidot 0,6	7,9
68/160,5 m	0,30	72,0	66,1	5,8	7,3	—	6,6	14,2	28,0	58,2	31,3	2,2	2,2	3,7	2,3	Titanit 1,8	0,5
69/163,5 m	0,05	77,0	16,3	6,1	36,5	1,9	15,8	23,4	23,0	29,7	18,7	0,5	0,5	37,1	10,7	Apatit 1,8 Karbonat 0,5	1,0
70/165 m	0,16	72,5	—	—	—	—	—	—	27,5	73,8	13,3	—	—	—	7,3	Granat 1,4 Apatit 1,4 Epidot 1,4	1,4

Tabelle 11 b. Schwerminerale des Profils Hirschhorn.

Probe	Menge Gew.-%	Opake SM Korn- %	Ilmenit- Magne- tit	Ilmenit- Braun- eisen	Pyrit	Pyrit- Braun- eisen	Braun- eisen	Ver- erzter Quarz	Durch- sichtige SM Korn- %	100 % opake SM						100 % durchsichtige SM						Zer- setzungs- produkte	Ver- schiedenes	Unbe- stimmt		
										Apatit	Zirkon	Rutil	Anatas	Glim- mer	Tur- malin	Apatit	Zirkon	Rutil	Anatas	Glim- mer	Zer- setzungs- produkte				Ver- schiedenes	Unbe- stimmt
1	0,13	70,0	6,3	16,3	40,5	1,1	13,3	22,5	30,0	48,0	29,5	16,1	0,7	—	0,7	1,4	—	—	2,9							
2	0,23	67,0	11,6	19,5	6,5	2,1	46,0	14,3	33,0	61,0	18,2	5,5	2,0	—	1,7	8,4	Anhydrit 0,5	Anhydrit 0,5	1,1							
3	0,16	88,0	2,6	15,2	52,5	13,8	8,6	7,3	12,0	88,9	—	2,8	—	—	—	5,5	—	—	—							
3a	0,26	83,5	3,1	14,6	9,4	23,0	34,5	15,4	16,5	30,5	43,0	16,7	2,8	—	2,8	2,8	—	—	—							
4	0,13	69,0	1,6	12,3	25,4	13,9	38,0	8,8	31,0	25,2	30,2	15,4	2,1	—	18,0	4,2	—	Anhydrit	2,1							
5	0,26	68,5	12,3	16,3	17,5	15,2	23,5	15,2	31,5	12,0	7,7	10,6	1,7	0,3	25,8	30,6	Anhydrit 5,4	Korund	0,3							
6	0,13	77,0	3,7	13,3	11,3	13,3	50,0	8,4	23,0	52,5	17,0	6,1	—	3,0	10,7	9,2	—	—	—							
7	0,13	83,0	0,5	17,3	14,4	28,3	21,1	18,4	17,0	35,0	44,0	—	—	—	11,0	2,0	Anhydrit 3,0	Anhydrit	3,0							
9	0,16	73,0	1,8	18,0	9,7	17,0	30,5	18,0	27,0	61,3	21,0	1,3	1,3	—	—	8,8	Anhydrit 2,5	Anhydrit	—							
10	—	—	0,7	5,9	35,5	38,4	9,4	10,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—							
11	0,16	69,0	5,5	40,0	7,6	14,0	7,1	25,8	41,0	39,0	40,0	4,4	1,1	0,3	6,4	6,2	—	—	1,1							
12	0,23	85,0	12,1	29,5	24,2	7,8	9,8	16,6	15,0	57,4	—	17,2	1,7	0,4	7,8	13,0	Andalusit 0,4	Andalusit	1,7							

Tabelle 11 c. Schwerminerale der Profile: Haardt, Sankenbachtal, Schramberg, Kulmbach.

Probe	Menge	Opake SM	100% opake SM						Durchsichtig SM	100% durchsichtige SM						Ver- schiedenes	Unbe- stimmt		
			Gew.-%	Korn- %	Ilmenit- Magne- tit	Ilmenit- Braun- eisen	Pyrit	Pyrit- Braun- eisen		Braun- eisen	Ver- erzter Quarz	Tur- malin	Apatit	Zirkon	Rutil			Anatas	Glim- mer
Haardt, sm_{c1}	0,4	80,0	36,6	24,0	1,1	—	23,5	14,8	20,0	65,4	—	20,1	0,9	8,2	5,4	—	—		
Haardt, sm_2	0,33	48,0	13,2	5,8	29,3	3,3	30,0	18,4	52,0	58,6	4,8	31,1	0,7	2,0	1,5	—	1,3		
Haardt, sm_{c2}	0,4	93,5	2,1	3,0	21,6	9,0	18,6	45,7	6,5	45,0	40,0	2,6	—	2,0	5,2	Anhydrit 0,6	4,0		
Sankenbachtal, ob., sm_{c1}	0,7	81,0	1,4	4,7	67,3	0,3	14,0	12,3	19,0	61,8	—	29,4	1,4	3,7	3,1	—	0,6		
Sankenbachtal, unt., sm_{c1}	0,33	91,2	1,1	2,9	79,0	2,0	11,2	3,8	8,8	47,6	15,9	22,7	0,9	—	11,1	Granat 0,9	0,9		
Sankenbachtal, sm_{c2}	0,5	89,3	0,3	0,6	92,8	0,3	2,3	3,7	10,7	54,3	—	38,0	2,6	3,5	0,8	—	0,8		
Sankenbachtal, sm_{c3}	0,4	78,0	1,7	4,5	69,6	4,4	16,3	3,5	22,0	29,6	0,4	55,4	2,6	9,8	2,2	—	—		
Kulmbach/ Blaich, sm_{b2}	0,33	87,5	28,0	5,7	—	—	53,0	13,3	12,5	0,5	20,1	33,0	0,2	0,2	37,6	Hornbl. 0,2	2,8		
Hölle/Kulmbach, Kugelsandst. 5	0,5	89,0	33,2	27,1	4,2	—	27,1	8,4	11,0	0,2	47,2	13,2	—	0,2	38,7	—	0,5		
Hölle/Kulmbach, Felsandstein 3	0,33	70,0	9,0	4,2	19,5	1,3	47,5	18,5	30,0	0,5	26,5	23,0	0,2	0,5	47,5	—	1,8		
Schramberg, sm_{c1}	0,33	81,7	8,5	9,1	48,9	4,9	21,9	6,7	18,3	39,0	28,0	16,2	0,6	5,3	8,7	—	2,2		
Schramberg, sm_{c2}	0,4	80,5	3,3	1,5	72,2	1,3	19,1	2,6	19,5	36,5	5,4	49,6	0,8	5,4	0,8	—	1,5		

Tabelle 12a. Sandsteine des Profils Obernburg.

Mengenangabe: Korn-%; Korngröße: mm Ø.

	Probe 10/31,5 m						Probe 12/35 m						Probe 18/43 m						Probe 27/62 m					
	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6		0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6		0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6		0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6	
Orthoklas	19,7	29,8	20,0	4,4			35,0	26,8	16,0	6,0			18,4	14,5	14,4	4,9			14,3	7,7	5,7	5,0		
Oligoklas, Albit	12,3	11,2	6,0	4,4			13,5	8,2	9,0	10,5			13,1	9,0	4,8	8,8			9,2	5,1	3,4	5,0		
Quarz	61,5	55,0	73,9	91,1			47,5	62,5	74,5	82,3			67,5	75,0	78,3	83,8			74,0	84,2	87,7	87,0		
Glimmer, SM + Bas., Feldspat	6,5	4,0	0,1	0,1			4,0	2,5	0,5	1,2			1,0	1,5	2,5	2,5			2,5	3,0	3,2	3,0		
	Probe 28/63 m						Probe 33/74 m						Probe 51/112 m						Probe 56/125 m					
	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6		0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6		0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6	> 0,6		0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6	> 0,6	
Orthoklas	18,3	11,6	16,0	8,4	8,0		15,5	16,0	12,0	5,5			12,9	18,0	7,4	5,4	4,0		28,6	25,0	14,3	3,1	3,0	
Oligoklas, Albit	32,7	16,3	9,0	3,7	4,9		2,0	10,0	4,5	3,5			12,7	8,1	5,9	4,7			4,0	7,6	6,8	10,8		
Quarz	48,0	71,0	73,5	86,9	85,1		71,5	70,5	75,5	84,0			72,6	72,4	85,7	87,8	96,0		65,9	65,9	77,9	85,1	97,0	
Glimmer, SM + Bas., Feldspat	1,0	1,0	1,5	1,0	2,0		11,0	3,5	8,0	7,0			1,8	1,5	1,0	1,6			1,5	1,5	1,0	1,0		
	Probe 60/145,5 m						Probe 65/154 m						Probe 68/160,5 m						Probe 69/163,5 m					
	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6	> 0,6		0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6		0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6	> 0,6		0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6	
Orthoklas	15,0	19,3	15,5	8,8			18,6	22,5	25,0	9,0	2,5		21,5	15,7	7,7	7,7			24,0	34,0	24,0	10,0		
Oligoklas, Albit	13,4	3,9	5,7	2,6	4,0		29,6	18,5	13,0	8,0	8,5		7,0	16,0	13,8	13,8			28,5	10,6	7,0	5,0		
Quarz	69,6	75,0	77,3	86,6	96,0		49,8	55,3	60,0	81,0	87,0		70,0	67,3	76,5	76,7			44,5	51,1	65,0	83,0		
Glimmer, SM + Bas., Feldspat	2,0	1,8	1,5	2,0			2,0	3,7	2,0	2,0	2,0		1,5	1,0	2,0	1,8			3,0	4,3	4,0	2,0		

Sandsteine der Randgebiete.

	Probe unt. sm_c , Sankenbachtal						Probe ob. sm_c , Sankenbachtal						Probe sm , Sankenbachtal						Probe sm_c , Sankenbachtal					
	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6	> 0,6		0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6	> 0,6		0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6	> 0,6		0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6	> 0,6	
Orthoklas	17,3	13,0	25,0	14,5	4,0		23,0	24,0	23,2	18,3	7,0		18,0	20,5	16,3	12,8	7,0		10,5	10,5	9,5	9,4	5,0	
Oligoklas, Albit	16,9	7,0	7,5	9,1			7,0	7,5	3,8	3,0			7,0	8,0	2,7	6,0	11,9		9,2	4,1	4,0	5,0		
Quarz	62,8	77,0	65,0	73,9	96,0		65,0	64,0	70,0	75,2	93,0		59,4	59,7	70,3	69,2	77,1		79,0	84,1	85,0	84,5	95,0	
Glimmer, SM + Bas. Feldspat	3,0	3,0	2,5	2,5			5,0	4,5	3,0	3,5			15,6	11,8	10,7	12,0	4,0		1,3	1,3	1,5	1,1		
	Probe sm_c , Schramburg						Probe sm_c , Schramburg						Probe Felsandstein 4 Hölle/Kulmbach						Probe Felsandstein 3 Hölle/Kulmbach					
	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6	> 0,6		0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6	> 0,6		0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6	> 0,6		0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6	> 0,6	
Orthoklas	14,2	21,3	17,9	13,7	5,0		25,0	28,2	10,0	13,4	8,0		40,0	55,0	32,5	15,7	18,0		27,0	25,0	25,0	13,8	8,2	
Oligoklas, Albit	6,2	10,3	6,7	8,6			5,0	6,5	5,0	3,0			8,0	13,0	18,5	16,3			22,0	34,0	12,0	16,2	9,8	
Quarz	76,1	63,4	72,4	74,7	95,0		65,0	61,8	80,0	78,6	92,0		49,0	31,0	47,5	65,0	82,0		45,5	39,0	62,5	69,8	80,0	
Glimmer, SM + Bas. Feldspat	3,5	5,0	3,0	3,0			5,0	3,5	5,0	5,0			3,0	1,0	1,5	3,0			5,5	2,0	0,5	0,2	2,0	
	Probe sm_c , Haardt						Probe sm , Haardt						Probe sm_c , Haardt						Probe sm_c , Haardt					
	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6	> 0,6		0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6	> 0,6		0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6	> 0,6		0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,4 bis 0,6	> 0,6	
Orthoklas	21,0	19,0	9,3	11,8	4,0		8,8	8,1	4,8	4,5	1,8		20,0	11,0	15,6	16,0	5,0							
Oligoklas, Albit	14,0	13,0	14,2	3,4			12,8	5,0	6,1	3,5			12,0	23,8	8,0	5,6								
Quarz	61,8	66,6	73,7	82,8	96,0		79,5	85,4	87,9	90,8	98,2		65,5	61,7	74,4	75,9	95,0							
Glimmer, SM + Bas. Feldspat	3,2	1,4	2,8	2,0			2,5	1,5	1,2	1,2			2,5	3,5	2,0	2,5								

Tabelle 12b. Sandsteine des Profils Oberburg. Mengenangabe: Gewicht-%; Korngröße: mm ϕ .

	Sandsteine des Profils Oberburg											
	Probe 10/31,5 m				Probe 12/35 m				Probe 18/43 m			
	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4
Gesamt-%	1,8	29,0	28,4	41,5	—	—	—	—	4,0	24,5	51,7	5,3
Feldspat	0,6	11,9	7,4	3,7	8,7	30,7	46,2	6,6	1,3	5,7	9,9	0,7
Quarz	1,1	15,9	21,0	37,8	4,1	19,2	34,4	5,5	2,7	18,4	40,5	4,5
Glimmer	0,1	1,2	—	—	0,4	0,8	0,2	—	—	0,4	1,3	0,1
	Probe 28/63 m											
	Probe 28/63 m				Probe 33/74 m				Probe 51/112 m			
	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4
	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4
Gesamt-%	9,7	9,1	13,5	43,5	11,5	18,3	41,4	8,3	19,4	31,0	35,0	2,5
Feldspat	4,9	2,5	3,4	5,3	2,0	4,7	6,8	0,8	4,9	8,1	4,6	0,3
Quarz	4,7	6,5	9,9	37,8	8,3	12,9	31,3	6,9	14,1	22,4	30,0	2,2
Glimmer	0,1	0,1	0,2	0,4	1,2	0,7	3,3	0,6	0,4	0,5	0,4	—
	Probe 60/145,5 m											
	Probe 60/145,5 m				Probe 65/154 m				Probe 68/160,5 m			
	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4
	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4
Gesamt-%	12,5	18,0	41,0	12,5	3,0	14,4	28,0	48,4	12,2	27,0	53,9	0,8
Feldspat	3,5	4,2	8,7	1,4	0,1	1,5	10,6	8,2	3,5	8,5	11,4	0,2
Quarz	8,7	13,5	31,7	10,8	2,9	1,6	8,0	39,2	8,5	18,2	40,5	0,6
Glimmer	0,3	0,3	0,6	0,3	—	0,1	0,5	1,0	0,2	0,3	1,1	—
	Probe 69/163,5 m											
	Probe 69/163,5 m				Probe 69/163,5 m				Probe 69/163,5 m			
	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4
	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4
Gesamt-%	12,5	18,0	41,0	12,5	3,0	14,4	28,0	48,4	3,6	12,5	38,1	38,2
Feldspat	3,5	4,2	8,7	1,4	0,1	1,5	10,6	8,2	1,9	5,6	11,8	5,7
Quarz	8,7	13,5	31,7	10,8	2,9	1,6	8,0	39,2	1,6	6,4	24,8	31,7
Glimmer	0,3	0,3	0,6	0,3	—	0,1	0,5	1,0	0,1	0,5	1,5	0,8

Sandsteine des Profils Hirschhorn.

	Sandsteine des Profils Hirschhorn											
	Probe H 1				Probe H 3				Probe H 4			
	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4
Gesamt-%	16,4	42,0	30,2	0,5	—	—	—	—	14,3	36,1	37,8	1,1
Feldspat	4,5	10,3	9,0	—	—	—	—	—	3,6	9,0	9,3	0,2
Quarz	11,7	31,3	21,5	—	—	—	—	—	10,4	25,8	27,8	0,9
Glimmer	0,2	0,4	0,6	—	—	—	—	—	0,3	1,3	0,7	—
	Probe H 12											
	Probe H 12				Probe H 12				Probe H 12			
	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4
	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,1	0,1 bis 0,2	0,2 bis 0,4
Gesamt-%	12,7	55,0	24,5	0,2	—	—	—	—	12,7	55,0	24,5	0,2
Feldspat	4,5	10,3	9,0	—	—	—	—	—	5,3	16,5	7,3	—
Quarz	11,7	31,3	21,5	—	—	—	—	—	7,2	37,3	16,7	—
Glimmer	0,2	0,4	0,6	—	—	—	—	—	0,2	1,2	0,5	—

Literatur.

- ANDEL, T. J. H. v.: Provenance, Transport and Deposition of Rhine Sediments. Wageningen 1950. — Zur Frage der Schwermineralverwitterung in Sedimenten. Erdöl u. Kohle, Bd. 5 (1952) S. 100. — ANDRÉE, H.: Die Schwerminerale der älteren oberbayerischen Molasse. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd. [Abh.] Abt. A Bd. 71 (1936) S. 112. — CAILLEUX, A.: Morphoskopische Analyse der Geschiebe und Sandkörner und ihre Bedeutung für die Paläoklimatologie. Geol. Rundschau Bd. 40 (1952) S. 11. — CORRENS, C. W.: Zur Geochemie der Diagenese. Geochim. et Cosmochim. Acta Bd. 1 (1950) S. 49. — FAIRBAIRN, H. W.: Gelatincoated slides for refractiv index immersion mounts. Amer. Mineralogist Bd. 28 (1943) S. 396. — GILBERT, CH. M.: Cementation of some californian tertiary reservoir sands. J. Geology Bd. 57 (1949) S. 1. — GOLLER, K.: Die Geologie des Gebietes von Weidenberg bis Goldkronach. Abh. preuß. geol. Landesanst. H. 165 (1935). — HEALD MILTON, T.: Autigenesis in west Virginia sandstones. J. Geology Bd. 58 (1950) S. 624. — HOPPE, W.: Beiträge zur Geologie und Petrographie im Odenwald. II. 1. Struktur des Buntsandsteins und ihre Beziehung zu Einkieselung und Bleichung. 2. Die Gemengteile des Buntsandsteins und die Gesteine der einzelnen Buntsandsteinstufen. Notizbl. Ver. Erdk. Darmstadt, 5. F. H. 9 (1926). — JUNG, H.: Sedimentpetrographische Untersuchungen an einem Kugelsandstein des mittleren Buntsandsteins bei Kahla in Thüringen. Chem. d. Erde Bd. 8 (1933/34) S. 601. — KAUTSCH, E.: Der Einfluß der Böhmischen Masse auf die Entwicklung des Buntsandsteins an ihrem Nordwestrand. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd. [Abh.] Abt. B Bd. 70 (1933) S. 29. — KLEINSORGE, H.: Die Sande der Enz im nördlichen Schwarzwald. Beitrag zu den Methoden der Deutung schwermineralanalytischer Befunde 1. Mitt. geol. Staatsinst. Hamburg H. 16 (1937) S. 49. — PILLER, H.: Über den Schwermineralgehalt von anstehendem und verwittertem Brockengranit nördlich St. Andreasberg. Heidelberger Beitr. Mineral. u. Petrogr. Bd. 2 (1951) S. 523. — Über die Verwitterung des Brockengranits nördlich St. Andreasberg. Heidelberger Beitr. Mineral. u. Petrogr. Bd. 2 (1951) S. 498. — RICHTER, WOLFG.: Sedimentpetrographische Untersuchungen der Ablagerungen in der ehemaligen Neckarschleife am Ohrsbach b. Eberbach im Odenwald. Sitzgsber. Heidelberger Akad. d. Wiss., math.-naturwiss. Kl. (1939) S. 54. — RITTENHOUSE, G.: Transportation and Deposition of heavy minerals. Bull. Geol. Soc. Amer. Bd. 54 (1943) S. 1725. — RUSSELL, R. D.: Composition of Mississippi-river sands. Bull. Geol. Soc. Amer. Bd. 48 (1937) S. 1307. — SINDOWSKI, K. H.: Results and problems of heavy mineral analysis in Germany, a review of sedimentary petrological papers 1936—1949. — Sediment. Petrology Bd. 19, (1949) S. 3 u. 128. — SÖFNER, R.: Zur Entstehung des Thüringischen Buntsandsteins. Chem. d. Erde Bd. 11 (1938) S. 420. — STEINLEIN, H.: Das Buntsandsteingebiet zwischen Kulmbach und Bayreuth. Abh. preuß. geol. Landesanst., N. F. (1938) H. 180. — STRIGEL, A.: Das süddeutsche Buntsandsteinbecken. Verh. naturhist.-med.-Verb. z. Heidelberg, N. F. Bd. 16 (1929). — VOELKER, J.: Schwermineraluntersuchung der Sande der Düne von Helgoland. Geol. Meere u. Binnengewässer Bd. 1 (1937) S. 5. — WEISS, G.: Beiträge zur petrographischen Erforschung des unteren Buntsandsteins. Diss. Ber. Oberrh. Ges. für Natur- u. Heilk., N. F. Bd. 6 (1915). — WELTE, A.: Morphologische Studien in Nordfranken. Mitt. geogr. Ges. Würzburg (1931). — ZIRKEL, F.: Lehrbuch der Petrographie, 2. Aufl., Bd. 3. Leipzig: Wilhelm Engelmann 1893.

Kartenblätter.

Geognostische Karte des Königreichs Bayern, Blatt Speyer mit Erläuterungen 1:100000. Aufg. v. GÜMBEL 1897. Verlag: Fischer, Kassel.

Geologische Spezialkarte von Württemberg, Blatt Schramberg mit Erläuterungen, 1:25000, Nr. 129. Aufg. BRÄUHÄUSER, Stuttgart 1933.

Geologische Spezialkarte von Württemberg, Blatt Freudenstadt mit Erläuterungen, 1:25000, Nr. 105. Aufg. M. SCHMIDT und K. RAU, Stuttgart 1930.

Dr. IDA VALETON,
Hamburg 36, Esplanade 1b, Geologisches Staatsinstitut.

Löslichkeit von KCl in der Gasphase von überkritisch erhitztem Wasser* **.

Von

KARL JASMUND.

Mit 8 Textabbildungen.

(Eingegangen am 30. März 1953.)

Problemstellung.

Es soll an einem einfachen System ($\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$) geprüft werden, welchen Einfluß Druck und Temperatur bzw. Dichte und Temperatur auf die Löslichkeit des Salzes in der Gasphase haben. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse sollen soweit möglich zu petrologischen Fragen in Beziehung gebracht werden.

Einleitung.

Ein bedeutsames Teilgebiet der Petrologie handelt von Vorgängen im überkritischen Temperaturgebiet vom Wasser, wobei die Frage der Löslichkeit irgendwelcher schwerflüchtiger Stoffe besonders wichtig ist.

Lange Zeit ging der Streit, ob es überhaupt eine Lösung in der überkritischen „Gasphase“ entsprechend der in der Flüssigkeitsphase geben könne. Für die Deutung vieler Vorgänge in der Erdkruste sind diese Probleme von ausschlaggebender Bedeutung. Wenn nämlich eine echte Löslichkeit vorhanden ist, so muß auch ein Stofftransport in dieser überaus leicht beweglichen „Gasphase“ möglich sein. Ein solcher Transport ist natürlich für die Gesteinsmetamorphose als auch für die Lagerstättenbildung gleichermaßen wichtig. Manche Erscheinungen, deren Deutung heute noch Schwierigkeiten macht, könnten vielleicht durch die besonderen Vorgänge in diesem Zustandsgebiet (fluid und auch gasförmig) einer Klärung nähergebracht werden.

Wie kann nun ein solcher Transport von Substanz durch die Gasphase überhaupt vor sich gehen? Nach INGERSON [5] müssen hierfür folgende zwei Möglichkeiten diskutiert werden:

1. Mittels leichtflüchtiger Verbindungen, d. h. Verbindungen, welche unter den betreffenden Temperatur- und Druckbedingungen gasförmig sind.
2. Mittels gasförmiger Lösungen schwerflüchtiger Komponenten in leichtflüchtigen Lösungsmitteln (z. B. in H_2O).

Leichtflüchtige Verbindungen sind z. B. SnCl_4 , TiCl_4 , AlCl_3 , AsCl_3 , deren kritische Temperaturen zwischen 300° und 400° liegen, also über diese Temperatur hinaus nur in der Gasphase existieren können. Andere Chloride, wie z. B. PbCl_2 , FeCl_2 , Cu_2Cl_2 haben in diesem Temperaturbereich nur einen äußerst kleinen Dampfdruck, d. h. sie sind praktisch nichtflüchtig. Obwohl ihre kritische Temperatur erst um 1500° liegen soll, sind auch diese Chloride z. B. für Lagerstättenbildung herangezogen worden.

* Herrn P. of. Dr. C. W. CORRENS zum 60. Geburtstag gewidmet.

** In gekürzter Form vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Regensburg im August 1952.

Ein Transport durch die Gasphase könnte bei solchen schwerflüchtigen Verbindungen jedoch über eine echte Lösung, d. h. einer solchen in der Gasphase einer leichtflüchtigen Komponente stattgefunden haben. Es gilt also den Lösungsvorgang, der Voraussetzung für den Transport ist, näher zu untersuchen, um hieraus Art und Umfang des letzteren abzuleiten.

Leider sind die bisher vorliegenden experimentellen Daten recht dürftig. Um so mehr hat man versucht, aus diesen wenigen Angaben weitreichende Schlüsse zu ziehen. Zur weiteren Aufdeckung der Zusammenhänge scheint es aber zunächst zweckmäßiger zu sein, weiteres Material aus Experimenten zu beschaffen.

Als erster hat wohl HANNAY [4] im Jahre 1879 in zahlreichen Arbeiten den Nachweis erbringen können, daß die Löslichkeit von organischen Salzen in Äthanol nicht auf die flüssige Phase beschränkt ist. Er stellt auch bereits fest, daß ein Gas eine bestimmte Dichte haben muß, ehe es als Lösungsmittel wirken kann und daß der Betrag des Gelösten bestimmt ist durch die Dichte und die kinetische Energie seiner Moleküle. Seine Ergebnisse sind lange Zeit angezweifelt worden. In etwas anderer Richtung weisen die Untersuchungen von CENTNERSZWER [2] über die Erhöhung der kritischen Temperatur in Salzlösungen verschiedener Konzentration ebenfalls mit organischen Lösungsmitteln. Auf die zahlreichen Versuche mit organischen Stoffen in organischen Lösungsmitteln soll hier nicht eingegangen werden, wenngleich auch manche Anregung zum Verständnis der Vorgänge in der überkritischen Gasphase des Magma von ihnen ausgegangen ist. Besonders NIGGLI [14] hat sich mit diesen Problemen auseinandergesetzt. Eine ausführliche Zusammenstellung aller bisher auf diesem Gebiet erschienenen Arbeiten haben BOOTH und BIDWELL [1] gegeben. SCHRÖER [16] griff später die Problemstellung von CENTNERSZWER wieder auf, arbeitete aber bereits mit wäßrigen Lösungen und erzielte gute Ergebnisse über die Erhöhung der kritischen Temperatur mit der Konzentration der Lösung. Nach WYART [19] ist der KOH-Gehalt bei 340° in der Gasphase einer wäßrigen KOH-Lösung nur äußerst gering, während er in der fluiden Phase bei 386° wesentlich größer sein muß, weil sich nur im zweiten Fall, d. h. bei Anwesenheit von genügend KOH Quarz aus amorpher Kieselsäure gebildet hat. Zur Klärung rein technischer Fragen wurden von SPILLNER [17] Untersuchungen über die Löslichkeit von NaCl, KCl, NaOH bei einer Temperatur von 407° angestellt. Von STRAUB [18, zit. bei 1] wurde die Löslichkeit von NaCl, NaOH, KOH, K₂SO₄ und SiO₂ in der flüssigen Phase und in der Gasphase bestimmt, und neuerdings von ÖLANDER und LIANDER [15] ein ausführliches Phasendiagramm des Systems NaCl—H₂O im Temperaturbereich von 350° bis 475° aufgenommen.

Das für die Petrologie so wichtige System SiO₂—H₂O versuchten v. NIEUWENBURG und Mitarbeiter [13] einer ersten Klärung zuzuführen. Weitere Klarheit brachten hier Messungen von MOREY und INGERSON [9], sowie von KENNEDY [6] und gleich darauf von GILLINGHAM [3]. GILLINGHAM bestimmte die ungefähre Größe des SiO₂-Transports in gasförmigen Lösungen und konnte seine Messungen zur Aufstellung eines ungefähren Löslichkeitsdiagramms auswerten. Ein ausführliches Löslichkeitsdiagramm veröffentlichte KENNEDY [8] im Jahre 1950. Er bestimmte die Gewichtsabnahme einer Quarzplatte, sowohl in der flüssigen als auch in der gasförmigen Phase in einem Temperaturgebiet von 300° bis 600° C

und einem Druckbereich von 250 bis über 1000 Bar. Nach einer anderen Untersuchungsmethode, ähnlich der, wie sie SPILLNER [17] für Löslichkeitsmessungen im Dampfkesselbetrieb anwandte, erhielten MOREY und HESSELGESSER [10, 11] weitere Löslichkeitswerte für SiO_2 , die bei gleichen Versuchsbedingungen weitgehend mit den KENNEDYSchen Angaben übereinstimmen. Die Löslichkeitsversuche mit SiO_2 , die in wäßrigen Lösungen hoher Temperatur besonders von NACKEN [12] zum Zwecke der Quarzzüchtung vorangetrieben wurden, erfuhren so eine weitere Ausdehnung. MOREY und HESSELGESSER [10] bestimmten außer der Löslichkeit von Kieselsäure auch die von einigen Sulfaten, Silikaten, Oxyden und Sulfiden bzw. deren Dissoziationsprodukte bei Temperaturen bis 500° und Drucken bis 1000 Bar. Auf die Ergebnisse einiger quantitativer Löslichkeitsmessungen wird im folgenden noch zurückzukommen sein.

So wichtig die Kieselsäure für petrologische Probleme ist, so muß damit gerechnet werden, daß sie, wie in wäßriger Lösung, so auch in der Gasphase des Wassers ein recht kompliziertes Verhalten zeigen kann. Für den Anfang erschien es daher zweckmäßiger sich für ein einfacheres System zu entscheiden, das auch für die Petrologie einige Bedeutung haben dürfte. Die Wahl fiel auf KCl, einem Salz, das in wäßriger Lösung eine stetig zunehmende Löslichkeit zeigt (gemessen bis 230°). Maßgebend für diese Wahl war auch die Genauigkeit der Bestimmungsmethoden. Die Menge des gelösten KCl wurde titrimetrisch über das Chlorid bestimmt. Für die radioaktiven Bestimmungen äußerst kleiner Mengen konnte wegen seiner günstigen Halbwertszeit das K^{42} im Gemisch mit normalem Kalium verwendet werden.

Verschiedene Gründe lassen sich für den Mangel an experimentellen Daten im überkritischen Gebiet des Wassers anführen: Die kritische Temperatur und der kritische Druck liegen verhältnismäßig hoch ($374,2^\circ\text{C}$ bzw. 225 Atm.). Die Salzlösungen verursachen eine starke Korrosion der Stahlwand des Druckgefäßes, wenn nicht hochlegierte Stähle als Autoklavenmaterial Verwendung finden. Wenn man außerdem die weiter unten besprochenen zahlreichen Hilfsmittel und Apparate zur Durchführung solcher Versuche berücksichtigt, wird der erhebliche experimentelle Aufwand und die Schwierigkeit solcher Untersuchungen ersichtlich. So ist es nicht verwunderlich, daß die vorliegenden Versuche sich über mehrere Jahre erstreckten und jeweils dann erst wieder aufgenommen werden konnten, wenn die technischen Schwierigkeiten behoben waren.

Bevor weiter auf Einzelheiten eingegangen wird, sollen zum leichteren Verständnis des Folgenden einige Begriffe erklärt und an Hand von Beispielen kurz diskutiert werden. Eine räumliche Darstellung der Abhängigkeit von Temperatur t , Druck p und spezifischem Volumen v im Zustandsdiagramm von H_2O ist in Abb. 1 wiedergegeben. Druck und spezifisches Volumen wurden hierbei logarithmisch aufgetragen. Jeder Punkt dieser Zustandsfläche entspricht einem bestimmten Wert von t , p und v . Durch eine unterschiedliche Tönung sind die Zustandsflächen der drei Phasen Eis, Wasser und Dampf (Gas) besonders hervorgehoben. Das weiß erscheinende Gebiet wird von der Zweiphasenkurve, Flüssigkeit-Gas umschlossen. Auf dieser gehören dann zu je einem pt -Wertepaar zwei spezifische Volumina, nämlich eins für Wasser und eins für (gesättigten) Dampf. Für das Maximum dieser Kurve, den sog. kritischen Punkt, existiert dann nur noch ein Wertepaar, die kritische Temperatur und der kritische Druck. Oberhalb

dieses Punktes wird eine Unterscheidung Flüssigkeit-Gas mehr oder weniger sinnlos [1]. Beide gehen kontinuierlich ineinander über, eine Phasengrenze gibt es nicht. Dieses Übergangsgebiet wird allgemein als das fluide bezeichnet. Im Gebiet des unterkritischen Gases kann durch Druckerhöhung bei gleichbleibender Temperatur Kondensation eintreten. Wenn wir uns z. B. auf der 200°-Isotherme in Richtung höheren Drucks bewegen, so ist in dem Schnittpunkt Isotherme-Zweiphasenkurve die flüssige Phase neben der bisherigen Gasphase beständig. Mit überkritischen Isothermen gibt es keinen solchen Schnittpunkt, eine Grenz-

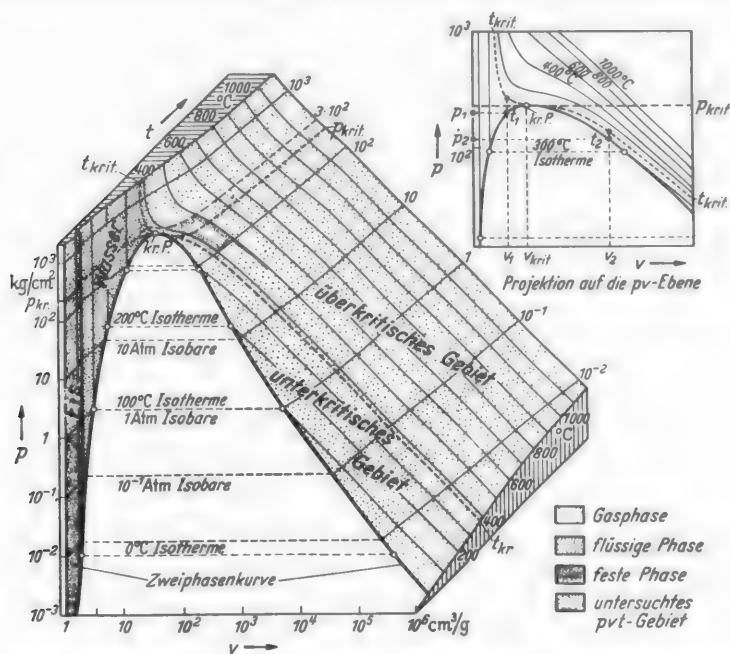


Abb. 1. Zustandsfläche des Einstoffsystems H_2O , gezeichnet nach pvt-Tabellen (KENNEDY [7]).

fläche oder ein Meniskus kann durch Druckbelastung also nicht mehr erhalten werden. Eine Unstetigkeit an der kritischen Kurve zwischen dem unterkritischen und überkritischen Temperaturgebiet existiert auch in der Gasphase nicht.

Zur besseren Veranschaulichung dessen, was im Autoklaven an Phasenänderungen bei verschiedenen Füllungsgrad mit Wasser vor sich geht, ist in Abb. 1 rechts oben die Isothermenschar in die pv -Ebene projiziert worden. Wählen wir ein spezifisches Volumen v_1 oder, konkret ausgedrückt, füllen wir unsern Autoklaven von bestimmtem Inhalt mit soviel Wasser als dem spezifischen Volumen v_1 entspricht (Füllungsgrad), so werden wir bei einer Temperatur t_1 und einem Druck p_1 das Zweiphasengebiet verlassen. Der Autoklav wird ganz mit flüssigem Wasser angefüllt sein. Es hat sich bei dieser Temperatur auf das ganze Autoklavenvolumen ausgedehnt. Beim weiteren Erhitzen steigt der Druck sehr steil an. Wählen wir ein größeres spezifisches Volumen v_2 , d. h. nehmen wir weniger Wasser, also einen kleineren Füllungsgrad, so verlassen wir das Zweiphasengebiet bei einer Temperatur t_2 und einem Druck p_2 . Es kann von dieser Temperatur an aufwärts nur noch die gasförmige Phase beständig sein. Während der

bisherigen Temperaturerhöhung wird der Flüssigkeitsanteil immer kleiner und bei t_2 ist er ganz verschwunden. Wie bereits erwähnt, geht der Übergang in das überkritische Temperaturgebiet vollkommen kontinuierlich vor sich. Bei einem Füllungsgrad entsprechend dem spezifischen Volumen werden flüssige und gasförmige Phase bis zur kritischen Temperatur und bis zum kritischen Druck nebeneinander beständig sein. Hier tritt also eine Phasenänderung beim Überschreiten der kritischen Kurven auf.

Im folgenden wollen wir uns mit Löslichkeitsvorgängen in der Gasphase beschäftigen, wobei das oben als fluid gekennzeichnete Gebiet schon teilweise berührt wird. Es soll also in der Gasphase ein anderer Stoff gelöst und seine Löslichkeit bestimmt werden. Aus dem Einkomponentensystem (H_2O) wird also ein Zweikomponentensystem ($\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$). Mit dem KCl wurde jedoch ein Stoff verwendet, dessen Dampfdruck bei den betreffenden Temperaturen um mehrere Größenordnungen kleiner ist als der des Wassers. Die Experimente zeigen aber, daß bedeutend mehr KCl in einer gemischten Gasphase ($\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$) vorhanden ist, als auf Grund dieses geringen Dampfdruckes angenommen werden kann, auch wenn man die Dampfdruckerhöhung, die durch den Druck des Wasserdampfes auf die feste Phase (KCl) hervorgerufen wird, mitberücksichtigt. Es muß also ein bestimmter Teil des Salzes in der Gasphase des Wassers löslich sein. Wie in einem flüssigen Lösungsmittel dürfte sich auch in der Gasphase bei bestimmten *pt*-Bedingungen eine Sättigungskonzentration einstellen, die man entsprechend Löslichkeit nennt. Im Verhältnis zur Zahl der Mole H_2O ist die Zahl der so gelösten Mole an KCl aber immer noch einige Größenordnungen kleiner, so daß, wie im folgenden geschehen, die experimentell ermittelten *pvt*-Beziehungen für reines Wasser auch noch für solche verdünnten Salzlösungen benutzt werden können. Über den Betrag dieser Löslichkeit in Abhängigkeit von Druck und Temperatur sollen die vorliegenden Experimente Aufklärung geben.

Untersuchungsmethoden.

Zur Bestimmung der Löslichkeit von KCl in überkritisch erhitztem Wasser gelangten folgende Methoden zur Anwendung:

1. Bestimmung der Löslichkeit durch Kondensation der gasförmigen Lösung im Autoklaven selbst.
2. Bestimmung der Löslichkeit durch Kondensation außerhalb des Autoklaven.

Die Untersuchungen nach der ersten Methode liegen schon längere Zeit zurück. Es wurde ein Kondensationsverfahren angewendet, ähnlich dem, wie es GILLINGHAM [5] etwa um dieselbe Zeit für Löslichkeitsbestimmungen von Na_2CO_3 benutzte. Im unteren Teil eines Stahlautoklaven von etwa 30 cm^3 Fassungsvermögen wurde ein unglasierter Porzellantiegel von etwa 12 cm^3 Inhalt gestellt. Dieser wurde mit einer wäßrigen Lösung von KCl gefüllt. Im oberen Teil wurde ein gleich großer Tiegel aufgehängt, der das Kondensat auffangen sollte. Der Deckel des Autoklaven war mit einem nach unten spitz auslaufenden Kegel versehen, der in den oberen Tiegel hineinragte. Um nach einer gewissen Versuchsdauer die Gasphase mit dem gelösten Salz kondensieren zu können, wurde auf den Autoklavendeckel ein wassergekühlter Kupferstab geschraubt. Wegen seines geringen Umfanges bewährte sich hierbei eine Deckeldichtung in einer verbesserten

Form des selbstdichtenden Verschlusses nach UHDE-BRETTSCHNEIDER [4] besonders gut. Der Druck wurde aus der Temperatur und dem Füllungsgrad nach Zustandstabellen für überkritischen Wasserdampf bestimmt. Die Menge des im oberen Tiegel mit dem Wasser kondensierten KCl wurde chemisch bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse ließen sich jedoch nicht zur Aufstellung eines Löslichkeitsdiagramms auswerten, weil viele Meßwerte nicht reproduzierbar waren. Nach den heutigen Erfahrungen ist anzunehmen, daß die für die Gleichgewichtseinstellung notwendige Zeit in vielen Fällen nicht erreicht war. Außerdem dürfte die Kondensationswirkung am Autoklavendeckel nicht intensiv genug gewesen sein, so daß die im oberen Tiegel befindliche Salzlösung durch den plötzlichen Unterdruck sehr stark ins Sieden kam und unkontrollierbare Mengen an Salz hierbei verloren gingen. Eine weitere Fehlerquelle war auch die indirekte Druckbestimmung und die mangelnde Korrosionsbeständigkeit des verwendeten Stahls. GILLINGHAM gelang es ebenfalls nicht, zufriedenstellende Ergebnisse nach dieser Methode zu erhalten.

Die Löslichkeitsuntersuchungen wurden 1949 wieder aufgenommen, als ein großer, 1 Liter fassender Autoklav aus V2A-Material zur Verfügung stand. Trotz Verwendung dieses hochwertigen Materials wurden noch besondere Vorkehrungen getroffen, die Korrosion auf ein Mindestmaß herabzusetzen. Zur Füllung des Autoklaven wurde Wasser verwendet, das durch Auskochen und Einleiten von Wasserstoff weitgehend sauerstofffrei gemacht worden war. Das Füllen des Autoklaven wurde unter Luftabschluß vorgenommen. Zur Aufnahme der Salzlösung diente ein passender Silbertiegel. Dadurch konnte eine Berührung der Autoklavenwand mit Salzlösung sehr lange hinausgezogen werden.

Wegen der schlechten Erfahrungen bei der Löslichkeitsbestimmung nach der ersten Methode wurde ein anderes Verfahren ausgearbeitet. Es wurde versucht, nach und nach bestimmte Mengen des Gefäßinhaltes abzulassen und in diesen abgelassenen Gasmengen den Salzgehalt zu bestimmen. Natürlich mußte mit der Fehlermöglichkeit gerechnet werden, daß mit der abgelassenen gasförmigen Salzlösung auch Salzkristalle, die an der Tiegel- bzw. Autoklavenwand abgeschieden waren, mechanisch abgeblasen würden. Um diese Frage zu prüfen, wurde die Salzmenge im Silbertiegel auf das Vielfache erhöht. Die abgelassenen Proben zeigten dabei keinerlei Veränderung des Salzgehaltes. Man kann daraus schließen, daß praktisch nur echt gelöstes Salz in den abgelassenen Probemengen erscheint. Abgesehen von solchen orientierenden Versuchen wurde die Salzmenge im Autoklaven nicht höher als unbedingt notwendig bemessen.

Um unabhängig von dem jeweiligen Druck der Gasphase im Autoklaven immer vergleichbare Mengen abzapfen, wurde das entweichende Gas in einem gekühlten V2A-Rohr unter Druck aufgefangen und diese Flüssigkeitsmenge jeweils auf ihren Salzgehalt untersucht. Die Salzmenge wurde also auf ein bestimmtes Volumen kondensierter Gasphase, d. h. auf Flüssigkeitsvolumen bezogen. Je nach dem Füllungsgrad des Autoklaven wurden bei den verschiedenen Temperaturen Drucke bis etwa 300 Atm. erzeugt. Es konnten je nach Größe des verwendeten Auffangrohres jedesmal 8–11 cm³ Flüssigkeit entnommen werden. Entsprechend dem Füllungsgrad waren bei jedem Versuchsgang bis zu 30 Probenentnahmen möglich. Der Versuchsgang war beendet, wenn der Druck auf eine unterste Grenze abgesunken und die Löslichkeit unmeßbar klein geworden war.

2 cm dicken Autoklavenwand zu vermeiden, wird die Temperaturregelung des Autoklavengefäßes an der Heizspirale des Ofens vorgenommen. Geringe Temperaturänderungen im Ofen werden so schon ausgeglichen, ehe sie sich auf den Autoklaven mit seinem großen Wärmeinhalt merklich auswirken können. Die Temperatur der Gasphase wird mit einem zweiten Thermoelement gemessen, welches in einem weit in den Autoklaven hineinragenden Rohr steckt. Um die Anzeigegenauigkeit des Reglers möglichst hoch zu treiben, kam ein NiCr-Konstantan-Thermoelement zur Verwendung, dessen Millivoltzahl zwischen 400° und 500° C etwa $\frac{2}{3}$ der Millivoltkala des Reglers ausmacht. Es wurde durch die Haltepunkte von erstarrendem Wismut (271°), Cadmium (321°), Zink (419,4°), Antimon (630°) und Aluminium (658°) geeicht. Die Abweichungen von der einzustellenden Temperatur dürften im Mittel etwa $\pm 3^\circ$, bei 500° C und $\pm 2^\circ$ bei 400° C Betriebstemperatur betragen haben.

Um zu vermeiden, daß durch einen etwaigen Ausfall der Regeleinrichtung die Temperatur auch über 500° C stieg, d. h. über die für das Autoklavematerial bei 300 Atm. maximal zulässige Temperatur hinausging, wurde eine Vorrichtung angebracht, die den Heizstrom bei 510° C automatisch abschaltete. Eine ähnliche Abschaltvorrichtung mit Alarmglocke wurde auch am Manometer angebracht, das den Druck des Autoklaveninhalts anzeigt. Durch diese doppelte Sicherung ist eine genügende Betriebssicherheit bei sehr langen Versuchsdauern gewährleistet. Die absolute Meßgenauigkeit des verwendeten Manometers wird mit $\pm 1\%$ des Skalenwertes angegeben¹. Die Ablesegenauigkeit beträgt etwa 2 Atm., so daß bei 300 Atm. mit einem maximalen Fehler von etwa ± 5 Atm. gerechnet werden kann.

Eine besonders schwierige Aufgabe war es, passende Gasauslaßventile zu beschaffen, deren autoklavenseitiger Teil eine Beheizung auf 400–500° C aushält, ohne daß die Dichtungsstelle beim wiederholten Öffnen und Schließen undicht wird. Weil außerdem die Gasphase unter Druck in das Auffangrohr gepreßt wird, muß auch die Metallpackung um die Ventilnadel sicher abdichten. Zu diesem Zweck ist das Ventil an dieser dem Autoklaven abgewandten Seite mit einem Kühlmantel umgeben.

Es ergab sich schon recht bald, daß dieses Problem mit Ventilen aus V2A- bzw. Remanit-Stahl nicht zu lösen war. Ein Fressen von Ventilnadel und Ventilsitz an der Dichtungsfläche kann nur dann verhindert werden, wenn diese in gefettetem Zustand nicht über 250° erhitzt wird¹. Beim Öffnen des Ventils wird jedoch mit dem entweichenden Gas immer etwas Fett in das Auffangrohr transportiert. Die aufgefangene Lösung ist milchig trüb und die chemische Bestimmung kleiner Mengen KCl dadurch unmöglich. Verschiedene Ventilkonstruktionen aus dem obengenannten Material wurden ausprobiert, die aber alle den an sie gestellten Anforderungen bei Temperaturen zwischen 400 und 500° C nicht genügten. Nach mehrmaligem schnellem Öffnen und Schließen war das Ventil undicht geworden. Weil ein Fressen zweier hochlegierter zäher Stähle bekanntlich dann besonders stark auftritt, wenn Ventilnadel und Ventilsitz aus gleichem Material bestehen, muß eines dieser Teile aus einem härteren Stahl hergestellt werden. Die eigentlichen Versuche wurden im Jahre 1951 erst wieder auf-

¹ Nach Angabe der Firma Andreas Hofer, Mülheim-Ruhr.

genommen, als nach vergeblichem mühevollen Ausprobieren das äußerst harte Material Tizit Co 40 zur Herstellung der Ventilnadelspitze verwendet wurde. Als Ventilsitz wurde Remanit 1880 SS* verwendet, ein legierter Stahl von hoher Dauerstandfestigkeit und chemischer Beständigkeit. Das Ventil wurde während jedes Versuchsganges laufend auf Dichtigkeit geprüft, indem ein Becherglas mit kaltem Wasser vor die Gasaustrittsöffnung gehalten wurde. Tritt nach etwa 10 sec durch Kondensation an seiner Wandung nur eine schwache Trübung auf, die nach einigen Sekunden wieder verschwindet, genügt das Ventil noch den Anforderungen. Bilden sich größere Wassertröpfchen, muß der Versuch abgebrochen werden. Nach beendetem Versuchsgang wurde jedesmal die Dichtfläche an der Ventilnadel und im Ventilsitz neu nachgedreht und poliert. Diese Instandsetzung ist notwendig, weil auch bei diesem hochwertigen Material nach längerem Gebrauch ein Fressen besonders im Ventilsitz stattfindet. Weil mit zunehmender Zahl von Gasentnahmen durch den abnehmenden Druck das Ventil entlastet wird, tritt bei schadhaft gewordener Dichtfläche gegen Ende des Versuchsganges nicht mehr soviel Gas durch die Dichtungsstelle hindurch, so daß einige Versuchsreihen trotzdem zu Ende geführt werden konnten.

Durchführung der Autoklavenversuche.

Die Apparatur wurde folgendermaßen in Betrieb genommen: In einem etwa 2 Liter fassenden Rundkolben wird destilliertes Wasser unter Hindurchleiten von Wasserstoff ausgekocht, um den Sauerstoff zu vertreiben. Diese unter Luftabschluß aufbewahrte Wassermenge reicht jeweils für mehrere Versuchsgänge. Wie bereits eingangs genauer ausgeführt, gehört zu jedem Druck bei einer bestimmten Temperatur ein bestimmter Füllungsgrad des Autoklaven. Zur Abmessung dieser Wassermenge wird durch Unterdruck eine 200 cm³ fassende Bürette gefüllt und aus dieser unter Wasserstoffgas die den Versuchsbedingungen entsprechende Menge (z. B. bei 500° C und 300 Atm. etwa 125 cm³) über das Gasauslaßventil in den ausgepumpten Autoklaven fließen lassen. Absichtlich wird über dieses Ventil nicht die Salzlösung eingebracht, weil Gefahr besteht, daß trotz Nachspülens geringe Salz mengen im Ventilstutzen und im Gasauslaßkanal des Autoklavendeckels hängenbleiben. In den Ventilstutzen, sowie in den Gasauslaßkanal wurden Silberstäbe eingepreßt, die mit einer 1 mm weiten Bohrung versehen waren, um so den schädlichen Raum außerhalb des eigentlichen Versuchsgefäßes zu reduzieren. Der in seinem Durchmesser genau in den Autoklaven passende Silbertiegel — mit einer eingewogenen Salzmenge beschickt — wird deshalb vor dem Zuschrauben des Deckels auf den Autoklavboden gestellt. Die erforderliche Salzmenge wurde durch einige Vorversuche ermittelt. Der mit Salzlösung gefüllte Autoklav wird erneut ausgepumpt und zumindest während des Aufheizens mitsamt dem Ofen schief gestellt, so daß das Gasablaßventil schräg nach oben steht (Abb. 2). Hierdurch soll bei Temperaturdifferenzen zwischen Autoklavendeckel und Autoklavengefäß durch Konvektionsströmungen ein dauernder Konzentrationsaustausch erreicht werden. Die Ofenheizung wird so einreguliert, daß nach etwa 2 Std die gewünschte Versuchstemperatur erreicht ist. Damit sich ein Gleichgewicht zwischen mehr oder weniger konzentrierter Salzlösung bzw. festem, in dem Silbertiegel auskristal-

* Geliefert von den Deutschen Edelstahlwerken, Bochum.

liertem Salz und der Gasphase einstellen kann, muß je nach der Temperatur und dem Anfangsdruck eine bestimmte Zeit Z_G bis zur ersten Gasentnahme gewartet werden. Erst jetzt wird das waagrecht liegende Auffangrohr mit dem Auslaßventil verschraubt. An der dem Autoklaven abgewandten Seite ist das Gasauffangrohr mit einem weiteren Verschlußventil ausgestattet. Über dieses Ventil wird es luftleer gepumpt und an seiner Auslaßöffnung ein Reagenzglas zum Auffangen der Probelösung befestigt. Nachdem das Kühlwasser für das Auffangrohr angestellt ist, wird das Gasablaßventil des Autoklaven für etwa 1—2 sec geöffnet. Unter dem jeweiligen Überdruck strömt dabei das Gas in das Auffangrohr und wird hier kondensiert. Jetzt wird das hintere Ventil geöffnet, gleichzeitig das Gasablaßventil fester angezogen. Dies ist erforderlich, weil sich die Ventilmadel durch das vorbeiströmende heiße Gas ausgedehnt hat, sich aber durch die Wirkung des Kühlwassers am Ventilhals langsam wieder zusammenzieht. Das abgeschraubte Auffangrohr wird, nachdem die Lösung herausgelaufen ist, mit destilliertem Wasser ausgespült und ist nach dem Trocknen mit einem Luftstrom für die nächste Gasentnahme vorbereitet. Vor jeder solchen Probenahme wird die Temperatur des Autoklaveninhalts, des Autoklavendeckels und des Gasauslaßstutzens kontrolliert. Der Druck wird vor und nach jedem Versuch abgelesen. Die Ablesung nach jeder Probenahme ist nötig, um die Wirkung des Joule-Thomson-Effektes richtig abzuschätzen.

Mit jeder Probenahme nimmt der Druck weiter ab. Wie weiter unten genauer ausgeführt wird, nimmt damit auch die Salzmenge in der jeweiligen Probe sehr schnell ab. Der Versuchsgang wird bei einem Druck abgebrochen, bei dem die jeweilige Bestimmungsmethode für das KCl an ihrer Genauigkeitsgrenze angelangt ist. Dieser Enddruck liegt bei chemischer Bestimmung bei etwa 120 Atm., bei der radioaktiven Bestimmungsmethode im günstigsten Fall bei 20 Atm.

Bestimmung des KCl-Gehaltes in der kondensierten Gasphase.

Chemische Bestimmung.

Der Gehalt an KCl wurde durch chemische Bestimmung des Chlorgehaltes der Lösung nach der Methode von VOLLHARDT ermittelt. Der maximale Fehler dieser Bestimmung liegt bei etwa 2—3 γ/cm^3 , wenn 6—8 cm^3 Flüssigkeit titriert werden. Bei einem Salzgehalt der Lösung von 25 γ/cm^3 muß man demnach mit einem Mindestfehler von 10% rechnen. Dieser Wert von 25 γ wird aber schon in einem Druckbereich um 150 Atm. erreicht. Es galt also, sich nach genaueren Meßmethoden umzusehen. Eine solche ist die Impulszählung radioaktiver Substanzen mit dem Geiger-Müller-Zählrohr.

Bestimmung des KCl K^{42} .

Der durch die kurze Halbwertszeit (HWZ) bedingte schnelle Zerfall des K^{42} erlaubt einen empfindlichen Nachweis dieser Atome. Es zerfällt unter Aussendung von β -Strahlung. 84% der Strahlung hat eine Energie von 3,58 MeV, 16% eine solche von 1,92 MeV, ungeordnet tritt eine γ -Strahlung von 1,51 MeV auf. Eine genügende Menge von KCl-Kristallen wurde nach HARWELL (England) geschickt und bis zur Sättigung im Atommeiler mit langsamen thermischen Neutronen bestrahlt. Hierdurch wird ein bestimmter Anteil im Isotopengemisch des natürlichen Kaliums in K^{42} umgewandelt. Es ist nach den bisherigen Erfahrungen anzunehmen, daß die hier gemessenen Löslichkeiten praktisch unabhängig von dem jeweiligen Isotopengemisch des Kaliums sind und demnach ein solches Bestimmungsverfahren für KCl ohne weiteres anwendbar ist.

Weil die HWZ des K^{42} nur 12,4 Std beträgt, standen die ganzen Messungen sehr unter Zeitdruck. Die Aktivität sowohl der Eichlösungen als auch der abgezapften Probelösungen wurde in einem Flüssigkeitszählrohr* gemessen. Druck und Temperatur im Autoklaven wurden soweit möglich bei den einzelnen Versuchen so gewählt, daß eine bequeme Zählung der Impulse in der abgezapften Probemenge möglich war (maximal 600 Impulse/min). So wurde anfangs, als noch größere Aktivitäten zur Verfügung standen, mit niederen Drucken, d. h. mit geringer Löslichkeit gearbeitet, und damit die Meßgenauigkeit dieser Methode weitestgehend ausgenutzt. Leider nahm die Dauer jedes Versuchs einschließlich Anheizzeit, Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichts, Zeit der Probenahme und der Abkühlung des Autoklaven vor der Neufüllung fast eine HWZ in Anspruch, so daß nur wenige Versuche mit Drucken unter 100 Atm. gemacht werden konnten. Sämtliche gemessenen Aktivitäten der entnommenen Probelösungen wurden auf eine Nullzeit t_0 bezogen. Die Aktivität A_0 zur Zeit t_0 wurde aus Eichmessungen zu $8,25 \cdot 10^4$ Impulse je Minute und je Milligramm bestimmt. Um die Werte miteinander vergleichbar zu machen, wurden bei den Probenmengen die durch den exponentiellen Abfall dauernd abnehmenden Aktivitätszahlen auf die Aktivität A_0 zur Zeit t_0 umgerechnet. Ist $t_{1/2}$ die HWZ, so hat man zur Zeit t , das ist die Zeit der jeweiligen Messung durch den Zerfall des Präparates nur noch:

$$A = A_0 2^{-\frac{t}{t_{1/2}}}$$

Hieraus ergibt sich für

$$A_0 = A \cdot 2^{\frac{t}{t_{1/2}}}$$

$2^{\frac{t}{t_{1/2}}}$ ist also der Faktor, mit dem die jeweilige Impulszahl multipliziert werden muß, um auf diejenige zur Nullzeit zu kommen. Um die Impulszahl des Salzes allein, d. h. den Nettoeffekt zu erhalten, muß man von dem gemessenen Bruttoeffekt den Anteil der durch das Zählrohr registrierten Höhenstrahlung (Nulleffekt) subtrahieren. Die aus Eichlösungen (Lösungen bestimmter Konzentration) gemessenen Aktivitäten erlaubten eine Umrechnung der so erhaltenen und korrigierten Impulszahlen in Milligramm an KCl.

Im ungünstigsten Fall, d. h. bei dem kleinsten Wert der Löslichkeit, lag der mittlere Fehler dieser Methode (aus der Wurzel der Impulszahlen bestimmt) bei etwa 5%, d. h. noch innerhalb der Versuchsgenauigkeit. Die Versuche mit radioaktivem KCl wurden abgebrochen, sobald durch seinen Zerfall eine solche Genauigkeit selbst bei den höheren Löslichkeitswerten nicht mehr zu erreichen war. Die aus den Aktivitätsmessungen erhaltenen Löslichkeitswerte wurden, soweit sie groß genug waren, nach der chemischen Bestimmungsmethode überprüft und Übereinstimmung innerhalb der erlaubten Grenzen gefunden.

Experimentelle Ergebnisse.

Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 1—3 und in dem Diagramm der Abb. 3 zusammengefaßt. In dem folgenden Zahlenmaterial sind nur solche Werte aufgeführt, die aus hinreichend einwandfrei verlaufenen Versuchen entstammen. Alle Versuche (Probeentnahmen), die den folgenden Anforderungen nicht genügten, wurden ausgeschieden. Diese sind: Temperaturkonstanz in allen beheizten Autoklaventeilen, einwandfreies Dichthalten aller unter Druck stehenden Teile, besonders des Gasauslaßventils. Ein großer Teil der durchgeführten Versuche konnte deshalb nicht ausgewertet werden.

* Geliefert von der Zentralwerkstatt Göttingen.

Tabelle 1—3. Experimentell bestimmte Löslichkeitswerte (L) bei Änderung von Temperatur und Druck (p) sowie der Gleichgewichtszeiten Z_G und Z_Z .

Tabelle 1.

[illegible]

Tabelle 2.

[illegible]

Tabelle 3.

[illegible]

Im einzelnen bedeuten in den Tabellen:

p abgelesener Druck in Atm. vor der Probenahme.

L Löslichkeit von KCl in der Gasphase in Milligramm je Liter bzw. γ je Kubikzentimeter.

Z_G Zeit vom Erreichen der Versuchstemperatur bis zur ersten Probenahme.

Z_Z Zeit zwischen den aufeinanderfolgenden Probenahmen bei ein und demselben Versuchsgang.

Diskussion der Ergebnisse.

Die erhaltenen, in Tabellenform mitgeteilten Ergebnisse werden aus der graphischen Darstellung von Abb. 3a anschaulich. Als Abszisse ist der Druck in Atm. aufgetragen, als Ordinate der Logarithmus der Löslichkeit. In dieses Koordinatensystem werden für die einzelnen Versuchstemperaturen (500°, 475°, 450° und 400°) die Löslichkeitswerte eingezeichnet. Verbindet man die Schwerpunktlagen der etwas streuenden Meßwerte, so erhält man die den einzelnen Temperaturen entsprechenden Löslichkeitskurven.

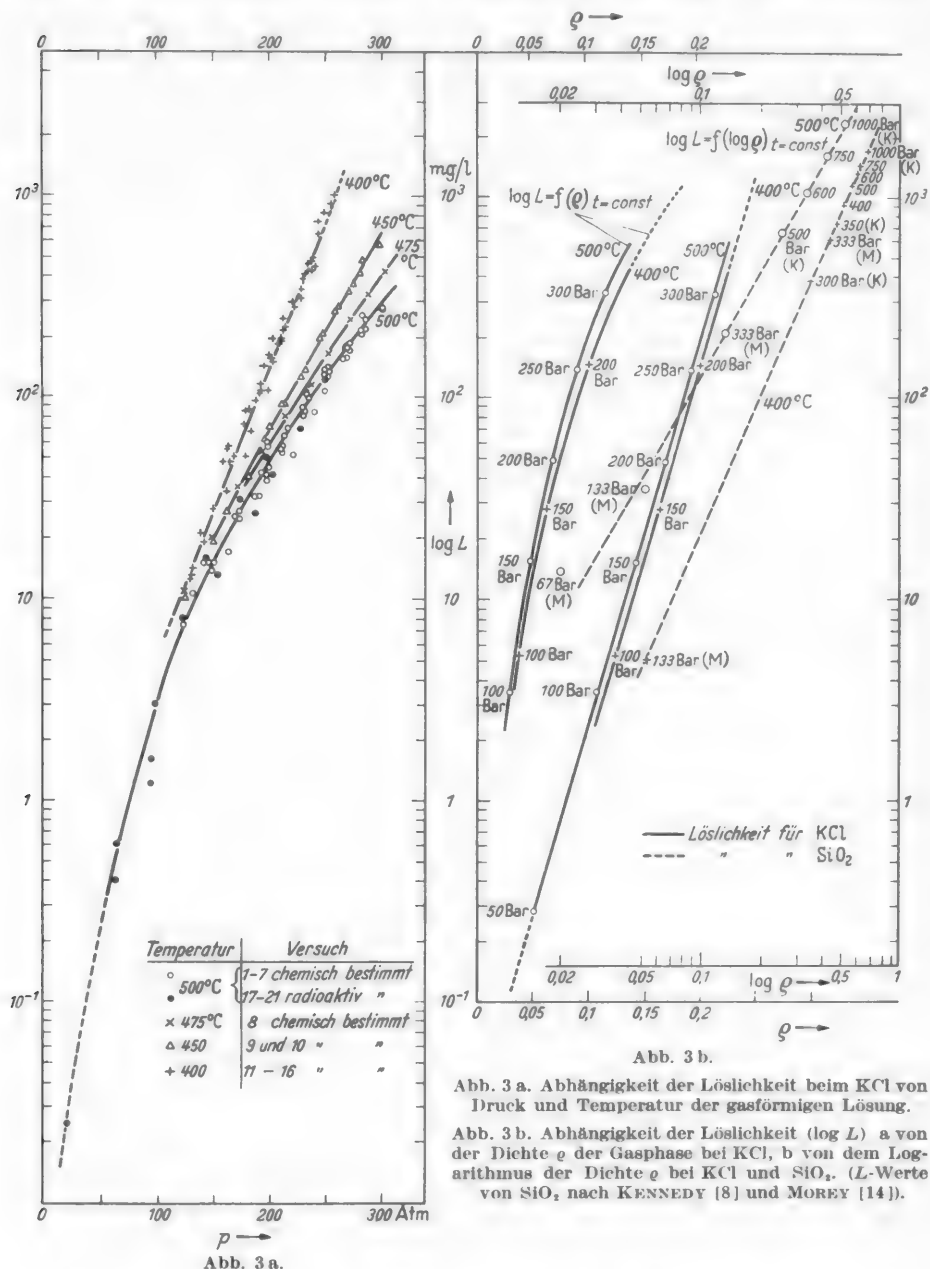
Die 500°-Löslichkeitskurve weist die größten Abweichungen auf. Es ist anzunehmen, daß die verschieden gewählten Versuchsbedingungen (Änderung von Z_G und Z_Z in weiten Grenzen) einen unkontrollierbaren Einfluß hierauf gehabt haben. Durch die oben beschriebene radioaktive Meßmethode wurde für diese Kurve auch das Druckgebiet unterhalb von 120 Atm. miterfaßt. Für den untersten Meßpunkt bei 20 Atm. muß mit einem etwas größeren Fehler seines Löslichkeitswertes als bei den übrigen Meßpunkten gerechnet werden. Der sich über das ganze Druckgebiet erstreckende Kurvenzug hat eine schwache Krümmung. Die Krümmung der 475°- und 450°-Löslichkeitskurven ist nicht so groß, aber noch deutlich sichtbar, während die 400°-Kurve innerhalb des gemessenen Druckbereiches einen fast geraden Verlauf zu haben scheint.

Die 400°-Löslichkeitskurve steigt mit dem Druck sehr schnell an. Bei 250 Atm. werden schon Werte von etwa 1 g je Liter erreicht. Bei diesen 400°-Versuchen traten bei Drucken oberhalb von 230 Atm. Unstimmigkeiten auf, deren Ursache noch geklärt werden müßte. Aus diesem Grunde wurden Löslichkeitswerte über 1000 mg je Liter nicht mehr berücksichtigt. Es geschah dies auch deshalb, weil für die folgende Auswertung der Meßergebnisse die Benutzung der KENNEDYSchen *pvt*-Tabellen (für reines Wasser) für konzentriertere Salzlösungen immer fragwürdiger wird.

Um zu erkennen, wie sich unser *pt*-Bereich (400—500°, 100—300 Atm.) in das Gesamtsystem — festes Salz, flüssige und gasförmige Lösung — einfügt und um eine Diskussionsbasis für die im Autoklaven ablaufenden Vorgänge zu haben, wollen wir auf einige wesentliche Punkte der Arbeit von ÖLANDER und LIANDER [15] eingehen. Diese Arbeit wurde mir leider erst nach Abschluß meiner eigenen Experimente bekannt. Diese beiden Autoren bestimmten im System NaCl-H₂O die Konzentrationen der flüssigen Salzlösungen und die der jeweils mit ihnen im Gleichgewicht stehenden gasförmigen Lösungen, hauptsächlich im Temperaturgebiet um 400°. Die erhaltenen, allgemeinen Ergebnisse wollen wir auf unser System übertragen, denn es kann wohl angenommen werden, daß beide im folgenden betrachteten Systeme in ihren Löslichkeitseigenschaften nicht übermäßig stark voneinander abweichen.

Ausgangspunkt dieser unserer Überlegungen soll die jeweilige Versuchstemperatur sein, bei der unsere Versuchsreihen ablaufen, also 400°, 450°, 475° und 500°.

Diese Temperaturen können wir als jeweilige kritische Temperaturen ansehen, wenn die richtige Salz konzentration (kritische Konzentration $C_{kr.}$) eingestellt war,



z. B. für 400° beim NaCl eine 2%ige Lösung (Abb. 4). Sehen wir die höheren, oben angeführten Temperaturen als die jeweiligen kritischen Temperaturen an, so wird die kritische Konzentration entsprechend höher sein müssen, wie wir

aus dem Diagramm von Abb. 4 entnehmen können. Zu diesem kritischen Punkt, bei dem beide Phasen, flüssige und gasförmige, gleiche Konzentration erlangt haben, die letztere sogar ihren maximalen Wert erreicht, gehört auch ein bestimmter (kritischer) Druck p_{kr} . Vermindern wir diesen Druck, so müssen sich in beiden Phasen neue Konzentrationsverhältnisse einstellen.

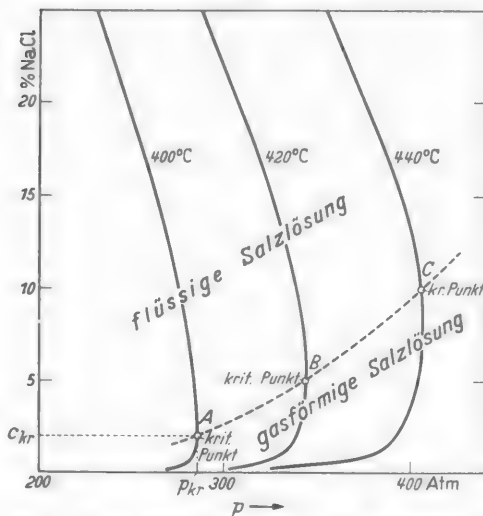


Abb. 4. Abhängigkeit der jeweiligen Konzentration an NaCl der flüssigen und der mit ihr im Gleichgewicht befindlichen gasförmigen Lösung vom Druck (nach ÖLANDER und LIANDER [15]).

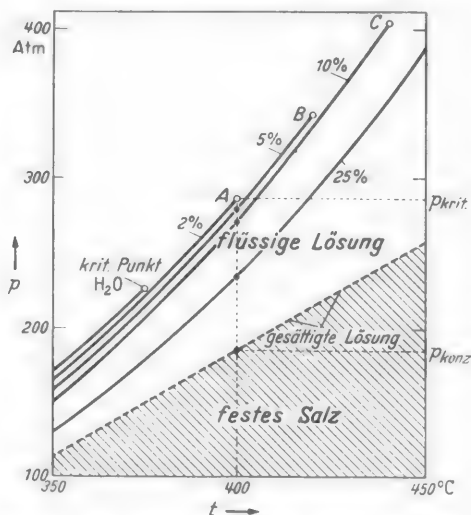


Abb. 5. Dampfdruckkurven von flüssigen NaCl-Lösungen verschiedener Konzentration bei Temperaturen von 350—450°. (Nach ÖLANDER und LIANDER [15].)

geführt worden. Die Abb. 5 zeigt nun die Dampfdruckkurven für verschiedenen konzentrierte NaCl-Lösungen, deren kritische Punkte übrigens die Verlängerung der Dampfdruckkurve für gesättigten reinen Wasserdampf bilden. Die unterste gestrichelte Kurve gibt die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes

an. In unseren Versuchsreihen wurde nun die Temperatur konstant gehalten, der Druck aber stufenweise erniedrigt. Wir hatten aus Abb. 3 entnehmen können, daß hierbei Salz aus der Gasphase ausgeschieden werden muß. Während also die Konzentration der Gasphase an KCl mit jeder Probenahme sinkt, können wir aus Abb. 4 und 5 am Beispiel des NaCl erkennen, daß sich hierbei Salzlösungen bilden, deren Konzentration mit der Druckentlastung steigt.

Der Dampfdruck der Salzlösung fällt also mit steigender Konzentration, bis in der Versuchsreihe ein Druck erreicht ist, der dem Dampfdruck der gesättigten Lösung entspricht. Sinkt der Druck durch Gasauslaß noch mehr, so muß von nun an festes Salz mit der Gasphase im Gleichgewicht sein. Bei einer Versuchstemperatur von 400° würde sich bei einem Druck $p_{konz.}$ (beim NaCl etwa 180 Atm. nach Abb. 5) eine für diese Temperatur konzentrierte flüssige Salzlösung eingestellt haben, oberhalb von $p_{konz.}$ wäre sie ungesättigt, während unterhalb dieses Druckwertes nur noch festes Salz neben der Gasphase vorhanden ist.

Für KCl sind solche Dampfdruckmessungen gesättigter oder annähernd gesättigter flüssiger Lösungen bei Temperaturen von 400° und mehr bisher noch nicht ausgeführt worden.

von Lösungen wieder, die bei der jeweiligen Temperatur an NaCl gesättigt sind. Man sieht, daß die Dampfdrucke über solchen gesättigten Lösungen im untersuchten Bereich nahezu linear mit der Temperatur ansteigen. Eine gewisse Extrapolation erscheint deswegen erlaubt. Für 500° würde man dadurch etwa einen Dampfdruck von 330 Atm. für eine dort gesättigte NaCl-Lösung erwarten. Es ist anzunehmen, daß beim KCl ähnliche Verhältnisse vorliegen.

Für unsere Versuche ist nach diesen Ausführungen folgendes zu bedenken: Maximale Sättigung der Gasphase bei einer (kritischen) Temperatur von 400° wäre im Punkte A (für NaCl etwa bei einer 2%igen Salzlösung) erreicht. Bei Versuch 11 bzw. 13 waren die betreffenden gasförmigen Lösungen bis herab zu einem Druck von 220 Atm. mit Werten von 180 mg bzw. 480 mg je Liter stark untersättigt. Die gemessenen KCl-Werte für die gasförmige Lösung konnten nicht höher ausfallen, weil die gesamte eingefüllte Salzmenge nicht größer war. Bei Versuch 15 wurde diese Menge auf über 1000 mg erhöht, bei Versuch 16 sogar auf die 10fache Menge hiervon, in allen Fällen aber dieselbe Druckabhängigkeit der Löslichkeit gefunden. Der Vergleich mit der Abb. 4 zeigt, daß auch im Falle des KCl eine kritische gasförmige Salzlösung bei 500° wesentlich konzentrierter an Salz sein muß, als eine solche von 400°. Der zur kritischen Temperatur von 500° gehörige Druck dürfte etwa 500–600 Atm. betragen. Aus Sicherheitsgründen konnte bei den vorliegenden 500°-Versuchen ein Druck von 300 Atm. nicht überschritten werden. Die gemessenen maximalen Löslichkeitswerte liegen deshalb weit niedriger, nämlich bei 280 mg je Liter.

Weil bei den 500°-Versuchen wahrscheinlich *festes* Salz neben gasförmiger Lösung im Gleichgewicht sein wird, muß besonders geprüft werden, daß nur echt gelöstes KCl in den einzelnen Proben erscheint. So wurde in Versuch 7 die eingefüllte Salzmenge auf über das Doppelte erhöht, jedoch keine Zunahme des Salzgehaltes der abgelassenen Probemengen gegenüber den anderen Messungen mit denselben *pt*-Bedingungen festgestellt. Wegen des direkten Überganges von KCl vom Kristall in die Gasphase mag noch etwas über die Lösungsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur gesagt werden. Zur Kontrolle der jeweiligen Gleichgewichtseinstellung, d. h. der Sättigung der Gasphase mit KCl bei den betreffenden *pt*-Bedingungen wurde die Zeit Z_G vom Erreichen der gewünschten Temperatur bis zur ersten Probenahme bei allen Versuchsreihen in weiten Grenzen verändert, von 30 min an aufwärts jedoch keine Einwirkung auf diesen ersten Löslichkeitswert mehr festgestellt. Nach 15 min war allerdings bei einigen 500°-Versuchen das Gleichgewicht mit der festen Phase bzw. eine ausreichende Durchmischung der Gasphase noch nicht erreicht. Es wurden zu niedrige Löslichkeitswerte gefunden. Hierdurch ist angezeigt, daß die Einstellung des jeweiligen Gleichgewichts merklich hinter der Aufheizgeschwindigkeit des Autoklaveninhalts zurückbleibt.

Während also das Inlösengehen längere Zeit braucht, geht die Salzausscheidung aus der Gasphase des druckentlasteten Autoklaveninhalts äußerst schnell vor sich. Die Wartezeiten Z_Z zur Einstellung eines neuen Gleichgewichts zwischen den Probenahmen wurden bei der 500°-Löslichkeitskurve von 80 min (Versuch 1) bis auf etwa 1½ min (Versuch 7) und bei der 450°-Löslichkeitskurve von 10 min auf 2 min (Versuch 9 und 10) verkürzt. Leider war das Auswechseln des Auffangrohres nicht schneller möglich. Ein hierdurch verursachter deutlicher Gang in

der Lage der Meßpunkte ist nicht festzustellen. Offenbar stellt sich also das neue Gleichgewicht nach der Druckentlastung äußerst schnell ein. Es ist andererseits unwahrscheinlich, daß die zeitliche Dauer des Ausströmens des Gases in das Auffangrohr schon lange genug ist, um in die Ausscheidungsdauer des Salzes zu kommen. Wäre dies jedoch der Fall, würde die betreffende Kurve um einen bestimmten Bruchteil der Löslichkeitsdifferenz zweier aufeinanderfolgender Probenahmen tiefer liegen.

Als weitere Fehlerquelle sei noch der Joule-Thomson-Effekt genannt, der bekanntlich bei der plötzlichen Entspannung eines stark komprimierten Gases eine deutliche Temperaturniedrigung bewirkt. Die hierdurch hervorgerufene

kurzzeitige Druckverminderung fiel innerhalb der allgemeinen Fehlergrenze und wurde unberücksichtigt gelassen.

Tabelle 4. Die Dichte von überkritischem Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und Druck[n. KENNEDY (7)].

Temperatur °C	100 Bar	150 Bar	200 Bar	250 Bar	300 Bar
400	.03801	.06361	.10040	.16523	.35714
410	.03720	.06127	.09433	.14440	.24906
420	.03639	.05924	.08908	.13157	.20153
430	.03560	.05740	.08539	.12230	.17661
440	.03481	.05577	.08203	.11507	.16051
450	.03400	.05429	.07899	.10905	.14858
460	.03329	.05291	.07628	.10416	.13927
470	.03267	.05160	.07369	.09990	.13140
480	.03204	.05034	.07158	.09606	.12575
490	.03145	.04917	.06955	.09268	.11976
500	.03091	.04814	.06772	.08986	.11479

kurzzeitige Druckverminderung fiel innerhalb der allgemeinen Fehlergrenze und wurde unberücksichtigt gelassen. Vergleicht man die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur, so ist für konstanten Druck die Abnahme der Löslichkeit mit zunehmender Temperatur auffallend. In der flüssigen Phase nimmt bekanntlich die Löslichkeit von KCl mit der Temperatur zu. Das Bild ändert sich jedoch, wenn man nicht den Druck, sondern die Dichte als maßgebend für die Löslichkeit ansieht. Oberhalb der kritischen Temperatur, z. B. bei etwa 400° C ist zwar die flüssige Phase mit ihren großen zwischenmolekularen Bindungskräften verschwunden, aber diese Kräfte — der sog. innere Druck — nehmen auch in der Gasphase nur ganz allmählich ab. Wir können hier also noch eine große Dichte bei verhältnismäßig niedrigen Drucken erwarten, einer Dichte, die bei höheren Temperaturen nur durch sehr hohe äußere Drucke zu erzielen wäre.

Es mußte also ein Diagramm gezeichnet werden, in welchem die Löslichkeit nicht auf den Druck p sondern auf die Dichte ρ bezogen ist. Für die Umzeichnung in ein $\log L = f(\rho)_{t \text{ const}}$ -Diagramm wurden die pvt - bzw. pqt -Werte, wie KENNEDY [7] sie an reinem Wasser bestimmte, benutzt. Der für unsern Bereich gültige Ausschnitt ist aus der Tabelle 4 zu entnehmen. Der besseren Anschaulichkeit halber werden im folgenden immer Dichtewerte benutzt, zum Teil neben diesen solche für das spezifische Volumen mitangeführt. Weil die Druckwerte von KENNEDY nicht in Atmosphären, sondern in Bar gemessen und tabelliert sind, wurden unsere Druckwerte auf Bareinheiten umgerechnet (300 Bar entsprechen 306 Atm., gemäß der Beziehung 1 Bar = 1,019 Atm. oder 1 Atm. = 0,981 Bar). Aus dem nach diesen Tabellenwerten gezeichneten Diagramm (Abb. 6) wird die Beziehung zwischen p und ρ mit t als Parameter recht anschaulich. Im Druckbereich von 250—300 Atm. nimmt die 400°-Isotherme eine immer größere Steigung an, um nach Durchschreiten eines Wendepunktes oberhalb 300 Atm. wieder flacher zu werden. Es ist anzunehmen, daß sich diese Drucksteigerung in einem Steilerwerden der 400°-Löslichkeitskurve im Gebiet von 260—300 Atm. bemerkbar machen wird.

Ein so umgezeichnetes Diagramm mit der Dichte als Abszisse und dem Logarithmus der Löslichkeit als Ordinate ist in Abb. 3 b wiedergegeben, und zwar sowohl für die 400°- als auch für die 500°-Löslichkeitskurve. Die Löslichkeit ist jetzt für die 500°-Kurve größer als für die 400°-Kurve, so wie es unserer Erwartung entspricht. Legt man den Löslichkeiten eine doppellogarithmische Darstellung zugrunde, so ergeben sich als Löslichkeitskurven gerade Linien. Hierfür werden die Löslichkeitswerte im Abstand von 50 zu 50 Bar in das $\log L, \log \rho$ -Diagramm eingetragen. Die Werte der 400°-Versuche als auch die über einen größeren Dichtebereich aufgenommenen Werte der 500°-Versuche scharen sich ziemlich gut um die betreffende Gerade, außer dem scheinen beide Geraden parallel zu laufen. Wieweit diese Gesetzmäßigkeit auch noch im angrenzenden Temperatur- und Druckbereich gilt, müßten weitere Versuche zeigen.

Die Löslichkeit nimmt demnach mit der Dichte nach einer Beziehung

$$L = \text{const } \rho^n$$

zu, wobei n die Neigung der Geraden (gemessen zu 73,5°) in der doppelt logarithmischen Darstellung ist. Der Wert für n beträgt entsprechend $\tan 73,5^\circ$ etwa 3,2.

Es bleibt jetzt noch übrig, den Temperaturkoeffizienten, d. h. die Änderung der Löslichkeit bei gleichbleibender Dichte nur als Funktion der Temperatur zu ermitteln. Hierfür muß das Diagramm von Abb. 3 erneut umgezeichnet werden und wird t als Abszisse gewählt. Parameter ist jetzt der Druck p .

Es werden also Punkte gleichen Druckes miteinander verbunden und die jeweils zu diesem Druck und dieser Temperatur (Temperaturwert auf der Abszisse) gehörigen $\log L$ -werte als Punkte eingetragen. So entstehen die Isobaren für die Drucke 100, 150, 200, 225, 250, 275 und 300 Bar (Abb. 7). Auf diesen Isobaren werden Werte gleicher Dichte bzw. gleichen spezifischen Volumens gesucht, und zwar unter Verwendung der KENNEDYSchen Tabellen aus der graphischen Darstellung von Abb. 6. Für die obigen Isobaren werden die Temperaturen ermittelt, die zu einer bestimmten Dichte bzw. einem bestimmten spezifischen Volumen gehören, und zwar für die spezifischen Volumina 8, 10, 12, 16. Diese Temperaturen werden auf den Isobaren in Abb. 7 markiert und nun solche Punkte gleicher Dichte miteinander verbunden. Innerhalb der untersuchten, verhältnismäßig kleinen Temperatur- und Druckbereichs ordnen sich die entsprechenden Punkte einigermaßen um parallele gerade Linien, obgleich dies theoretisch nur in einem Diagramm mit $1/T$ (T absolute Temperatur) als Abszisse der Fall sein sollte. Wegen des

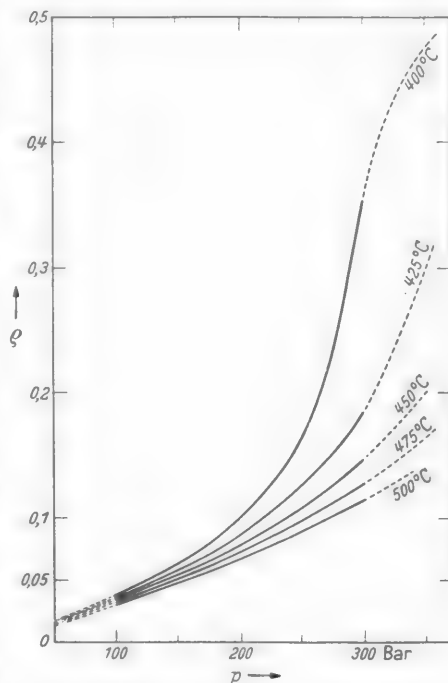


Abb. 6. Beziehung zwischen Dichte ρ , Druck p und Temperatur t in der Gasphase von H_2O .
(Nach KENNEDY [7].)

kleinen, hier untersuchten Temperaturbereichs zwischen 400 und 500° weichen beide Darstellungsarten mit t bzw. $1/T$ nur wenig voneinander ab. Zur besseren Anschaulichkeit der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit wurde hier auf die exakte Darstellung verzichtet. In einer weiteren Arbeit sollen die aufgeworfenen Probleme der Löslichkeit eingehender diskutiert werden. Ganz allgemein können wir zunächst feststellen, daß der Temperaturkoeffizient unabhängig von der

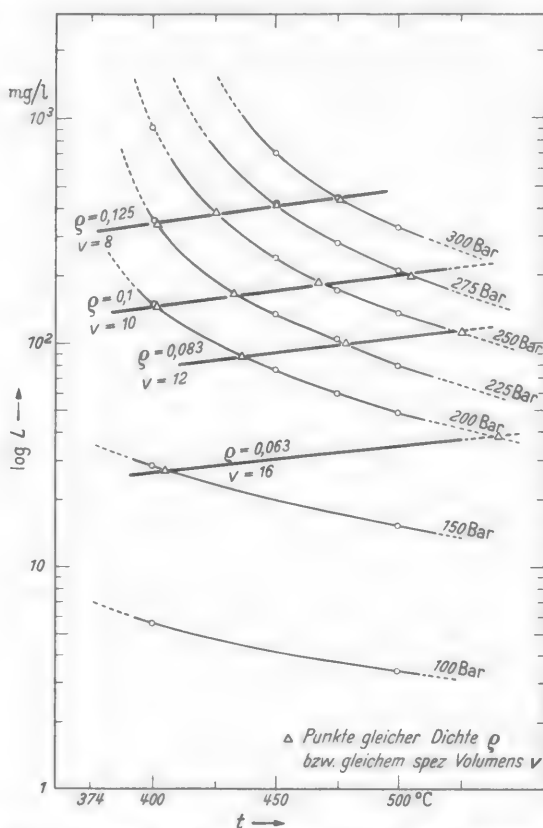


Abb. 7. Zunahme der Löslichkeit des KCl in der Gasphase mit der Temperatur t bei gleicher Dichte ρ bzw. gleichem spezifischem Volumen v .

jeweiligen Temperatur konstant und innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig vom Druck bzw. der Dichte zu sein scheint. Mit steigender Temperatur stellen wir also eine gleichmäßige Zunahme der Löslichkeitswerte fest, die sich auch hier annähernd aus der Neigung der Geraden m (gemessen zu 5–6°) ermitteln läßt:

$$L = \text{const } e^{m \cdot t}; \quad m \sim 0.1$$

Vergleicht man die beiden auf die Löslichkeit einwirkenden Faktoren, nämlich die Dichte und die Temperatur, so wird der überragende Einfluß der Dichte auf die in Lösung gehende Salzmenge deutlich. Sowohl der Exponent n in der Dichtebeziehung als auch der Faktor m der Temperaturgleichung werden irgendwie ein Maß für die Assoziationswirkung der gelösten Moleküle auf die des Lösungsmittels sein. Hierfür sind u. a. die Dipolkräfte der gelösten Teilchen (Moleküle oder Ionen), der Dissoziationszu-

stand, die Molekülgröße und seine Änderung, z. B. durch Polymerisation mitverantwortlich.

Eine anschauliche Übersicht über die Löslichkeitsänderung mit Druck und Temperatur soll das räumliche Diagramm von Abb. 8 geben. Weil es bei petrologischen Fragen allgemein üblich ist, den Druck als maßgebend für die Löslichkeit anzusehen, wurde als Veränderliche der Druck und nicht die Dichte eingetragen. Die stark getönten Schnitte geben die Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur wieder für einen konstanten Druck, die schwächer getönten stellen die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck bei konstanter Temperatur dar. Beide Kurvenarten liegen in einer konkav gebogenen Fläche, einer sog. Löslichkeitsfläche. Zur besseren Veranschaulichung wurde der vermutete Ver-

lauf derselben auch für das Druckgebiet von 300—400 Atm. gestrichelt mit eingezeichnet. Die außerordentlich schnelle Zunahme der Löslichkeit im Druckgebiet von etwa 300 Atm. mit der Annäherung an die kritische Temperatur, wie sie hier zu beobachten ist, dürfte auch in anderen Systemen zu erwarten sein.

Wenn ein System, wie z. B. $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ schon in wäßriger Lösung ein kompliziertes Verhalten zeigt, so wird auch die Löslichkeit in der Gasphase mit einiger Wahrscheinlichkeit nicht ganz einfach zu übersehen sein. Aus diesem Grunde wurden, wie eingangs schon erwähnt, die Löslichkeitsversuche mit einem einfachen System begonnen. Die Wahl fiel wegen der großen Bedeutung des Kaliums für die Mineral- und Gesteinsbildung auf $\text{KCl-H}_2\text{O}$. Aus diesem Grunde können auch die Ergebnisse von KENNEDY [8] über die Löslichkeit von SiO_2 in der Gasphase des Wassers nicht im einzelnen mit den unserigen verglichen werden. Das von ihm untersuchte Druckgebiet für die Gasphase mußte außerdem oberhalb des unserigen liegen (250—1000 Bar), damit überhaupt meßbare Lösungswerte erhalten wurden. Die von KENNEDY abgeleitete allgemeine Gleichung für den Zusammenhang zwischen Dichte und Löslichkeit, die seinem Kurvenverlauf gerecht werden soll, ist anderer Art als die hier vorgetragene. Trotzdem ist auffallend, daß die Löslichkeitswerte zwischen 400° und 500° C in einem großen Druckbereich verhältnismäßig gut auf Geraden liegen, wenn Löslichkeit und Dichte logarithmisch aufgetragen werden (Abb. 3b rechts oben). Die in diesem Diagramm verwendeten Löslichkeitswerte für SiO_2 sind aus dem KENNEDYSchen Löslichkeitsdiagramm [8] sowie aus ergänzenden Werten von MOREY und HESSELGESSER [10] entnommen und in Tabelle 5 zusammengestellt. Sie umfassen einen Dichtebereich von 0,04—0,7, und zwar schwanken auch die niederen Löslichkeitswerte noch verhältnismäßig gut um die betreffende Gerade. Die Neigung der beiden gezeichneten Geraden ist eine andere. Sie hat bei 500° einen etwas kleineren Wert als bei 400° ($n_{400^\circ} \sim 2,3$, $n_{500^\circ} \sim 1,73$). Da in dem Exponenten n der Funktion $L = \text{const } \rho^n$ irgendwie die Löslichkeitseigenschaften des Systems verborgen sind, muß die Neigung eine andere sein als beim KCl. Daß sie mit der Temperatur zunimmt, könnte in einer Änderung des Assoziations- und Polymerisationszustandes im System $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ zwischen 400° und 500° begründet sein. Ehe hier weitreichende Schlüsse gezogen werden können, müßten weitere Systeme für einen größeren Temperatur- und Druckbereich untersucht werden.

Um die Ursache der Salzabscheidung in Turbinen aufzuklären, machte SPILLNER [17] einige Löslichkeitsversuche mit KCl bei einer Temperatur von 407° und Drucken zwischen 100 und 320 Atm. Seine Versuchsmethode war mehr dem Dampfkesselbetrieb angeglichen. Es wurde überkritisch erhitztes Wasser-

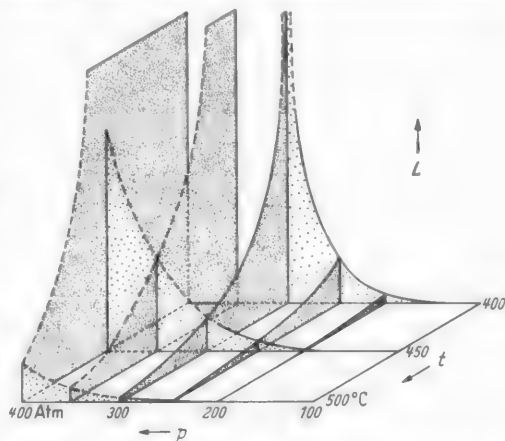


Abb. 8. Räumliche Darstellung der Abhängigkeit der Löslichkeit von Druck und Temperatur.

dampf in einem kleinen Autoklaven unter Druck langsam über eine große Oberfläche von KCl-Kriställchen bzw. KCl-Lösung geleitet, dann in einer Kühltischlange abgekühlt und auf Grund der Leitfähigkeit des Kondensats die Menge an gelöstem KCl bestimmt. Der aus 10 Meßwerten ermittelte Kurvenverlauf fällt bei niedrigen Druckwerten etwa mit unseren Meßergebnissen zusammen, bei einem Druck von 250 Atm. liegt sein Löslichkeitswert allerdings bei 230 mg/Liter, also wesentlich tiefer. Nach SPILLNER [17] bleibt demnach die Löslichkeit von KCl bei 400° gegenüber der von NaCl mit zunehmendem Druck immer mehr zurück, während nach den hier zitierten Versuchsergebnissen sie praktisch derjenigen von NaCl entspricht, wie diese von SPILLNER und vollständiger von ÖLANDER und LIANDER [15] ermittelt wurde.

Tabelle 5. Löslichkeit von Quarz in Abhängigkeit von Temperatur und Druck bzw. Temperatur und Dichte. (Nach KENNEDY [8] und MOREY und HESSELGESSER [10])

Temperatur 400°			Temperatur 500°		
Druck in Bar	Dichte (nach KENNEDY [7])	Löslichkeit in Prozent	Druck in Bar	Dichte (nach KENNEDY [7])	Löslichkeit in Prozent
1000	0,692	0,175	1000	0,532	0,238
750	0,647	0,151	750	0,431	0,163
600	0,609	0,137	600	0,340	0,108
500	0,573	0,119	500	0,257	0,069
400	0,521	0,010	333	0,134	0,022
350	0,477	0,017	133	0,041	0,003 ₆
300	0,357	0,040	67	0,02	0,001 ₄
333	0,453	0,064			
133	0,054	0,005			

¹ Nach KENNEDY. ² Nach MOREY.

keit beträchtlich zu und erreicht Werte, wie wir sie von der flüssigen bzw. schmelzflüssigen Phase her kennen. Temperaturerhöhung in den normalen Grenzen wirkt diesem Prozeß zwar entgegen, kann aber durch weitere Drucksteigerung wieder kompensiert werden. Von der Gasphase der vorstehend untersuchten *pt*-Bedingungen gelangen wir bei Druckerhöhung nach Durchschreiten eines Übergangsgebietes — fluid genannt — in eine stark flüssigkeitsähnliche Phase. Als solche könnte man ein an leichtflüchtigen Bestandteilen angereichertes Magma ansehen, indem man die Silikate als in diesem gelöst betrachtet.

Das *pt*-Gebiet der vorliegenden Versuche ist in bezug auf die kritischen Daten von Wasser zwar überkritisch zu nennen, in bezug auf die kritischen Punkte unserer Lösungen kann man es auch als unterkritisch bezeichnen, weil der kritische Druck und die kritische Konzentration an KCl nicht erreicht wurde (s. S. 394). Soweit der Dampfdruck der gesättigten flüssigen Lösung nicht unterschritten ist, also festes Salz direkt im Gleichgewicht mit gasförmiger Lösung steht, existiert neben der Gasphase eine mehr oder weniger an Salz gesättigte flüssige Phase. Durch Druckänderung ändert sich die Konzentration beider Phasen, der flüssigen und gasförmigen, und zwar in entgegengesetzter Richtung. Bei Druckerniedrigung nimmt z. B. die Konzentration der Gasphase an gelöster Substanz ab, während die der flüssigen Phase zunimmt. Ist in einem Restmagma der Druck so weit gesunken, daß sich zwei Phasen, eine schmelzflüssige und eine gasförmige, ausbilden konnten, so können von nun an Druckänderungen Lösungsvorgänge hervorrufen und diese wieder neue Gleichgewichtszustände in beiden Phasen schaffen.

Mögliche Beziehungen der erhaltenen Ergebnisse zur Petrologie.

Im vorhergehenden haben wir als eine wesentliche Eigenschaft der Gasphase im untersuchten *pt*-Bereich (400—500°, 100—300 Atm.) ihr Lösungsvermögen für eine schwerflüchtige Substanz kennengelernt. Lassen wir den Druck zu sehr hohen Werten ansteigen, so nimmt auch die Löslich-

Nun kann man diese neuen Erkenntnisse von unserm System Alkali-Wasser nicht ohne weiteres auf Magmen übertragen. Wie wir wissen, ist die Löslichkeit der Silikate bzw. diejenige ihrer Si-O-haltigen Dissoziationsprodukte nicht so groß, daß eine erhebliche Erhöhung der kritischen Temperatur stattfindet. Weil aber im Magma noch andere leichtflüchtige Bestandteile enthalten sind, die unter Umständen für die Silikate eine ähnliche Rolle spielen wie das H_2O für die Alkalien, könnte in geeigneten Kombinationen zwischen leichtflüchtigem Lösungsmittel und gelöster Substanz ähnliche Verhältnisse auftreten wie in unseren Versuchen. Weil die als Lösungsmittel wirkenden Substanzen im allgemeinen noch leichtflüchtiger sind als H_2O , brauchen keine besonders hohen Temperaturen angenommen zu werden.

Im folgenden wollen wir uns nur mit der gasförmigen Lösung beschäftigen und fragen, wo diese Bedingungen (400—500°, 100—300 Atm.) in der Erdrinde verwirklicht sein können. Rechnet man mit der normalen geothermischen Tiefenstufe, würde eine Temperatur von 400° in etwa 12 km Tiefe erreicht sein. Wir wollen diesen Wert als Ausgangspunkt für die folgenden Betrachtungen nehmen. Den Gasdruck in dieser Tiefe abzuschätzen, ist äußerst schwierig. Er könnte von der Größenordnung des Gewichts der überlagernden Gesteinsschichten sein. Bei einem porösen und durchlässigen Gestein, z. B. bei Sedimenten, könnte er wesentlich kleiner sein, weil der Druck hauptsächlich durch das Gesteinsgerüst abgefangen wird. Wenn die Poren dieses Gesteinsgerüsts mit Wasser gefüllt sind, wird die auf dem Gasvolumen lastende Wassersäule eine Rolle spielen. Hierbei muß die Dichteabnahme des Wassers mit steigender Temperatur bei zunehmender Tiefe berücksichtigt werden. Außerdem werden die Kapillarkräfte eine Rolle spielen. Mit abnehmender Porengröße, d. h. mit abnehmender Korngröße des Sediments, können diese Kräfte, solange man weit genug von der kritischen Temperatur des Wassers entfernt ist, recht erheblich werden. Besonders bei Tongesteinen wird das Wasser durch solche Kräfte sehr fest gebunden, so daß der Überdruck des in überlagernden Schichten frei zirkulierenden Wassers weitgehend nach unten abgeschirmt werden kann.

Um bei der Druckabschätzung mit irgendeinem Wert anzufangen, wollen wir die beiden theoretisch in Frage kommenden maximalen Drucke vergleichen. Für den Gesteinsdruck in 12 km Tiefe würde man etwa 2500 Atm., für den Druck einer Wassersäule, ohne die erwähnten Einschränkungen, etwa 1000 Atm. einsetzen können. Durch die Kapillarkräfte müßte also der maximal mögliche Druck der überstehenden Wassersäule auf den darunterliegenden Gasraum um $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{10}$ verringert werden, um in dieser Tiefe 300 bis 100 Atm. Gasdruck zu verwirklichen. Bei günstiger Zusammensetzung der überlagernden Gesteinsschichten könnten also Gasdrucke um 300 Atm. in dieser Tiefe vielleicht im Bereich des Möglichen liegen. Häufiger werden unsere Versuchsbedingungen in der Natur da realisiert sein, wo eine raschere Temperaturzunahme mit der Tiefe vorhanden ist, d. h. wo ein Magmaherd eine höhere geothermische Tiefenstufe bewirkt. Besonders gilt dies, wenn wir auch die Verhältnisse, wie sie in der 500°-Löslichkeitskurve unserer Versuche dargestellt sind, berücksichtigen wollen.

Wie bereits im vorigen Abschnitt hervorgehoben, ist für die Löslichkeit nicht der äußere Druck allein, sondern die Dichte maßgebend. Beim System KCl- H_2O steigt die Löslichkeit mit der 3,2ten Potenz, beim System SiO_2 - H_2O bei 400° etwa mit der 2,3ten Potenz der Dichte. Eine plötzliche stärkere Zunahme der Dichte mit dem äußeren Druck in der Nähe der kritischen Temperatur, wie sie

in der Abb. 6 z. B. für die 400°-Isotherme besonders in die Augen fällt, macht sich auch für alle Isothermen des benachbarten Temperaturgebietes bemerkbar. Geringe Druckänderungen im Bereich von 200—400 Atm. haben also starke Löslichkeitsänderungen zur Folge. Entsprechendes gilt für Temperaturänderungen im Gebiet von 380° bis etwa 450°.

Die folgenden Betrachtungen über die möglichen Vorgänge in der Gasphase der Erdkruste beziehen sich entsprechend den angestellten experimentellen Untersuchungen auf ein einfaches System (ähnlich $\text{KCl-H}_2\text{O}$) und auf gesättigte Lösungen. Es können ihnen nur ganz vereinfachte und schematisierte Verhältnisse zugrunde gelegt und an einigen grundsätzlich wichtigen Beispielen erläutert werden.

1. Änderung der Löslichkeit bei *pt*-Änderungen an Ort und Stelle.

a) *p* konstant, *t* veränderlich.

In einem porösen, durchlässigen Sedimentgestein möge die Gasphase eine Temperatur von 500° haben und unter einem Druck von 300 Atm. stehen. Nimmt die Temperatur auf 400° ab, so soll der Druck von 300 Atm. etwa erhalten bleiben, weil die Last dieselbe geblieben ist. Die Folge ist eine Zusammendrängung des Gases auf ein kleineres Volumen. Weil hierdurch die Löslichkeit auf über das Zehnfache gestiegen ist, tritt eine starke Untersättigung der Gasphase ein. Gleichzeitig muß sich eine ungesättigte flüssige Salzlösung neben der gasförmigen ausbilden. Beide Phasen können also noch Substanz aufnehmen und so Reaktionen eingeleitet werden.

b) *p* veränderlich, *t* konstant.

Durch tektonische Vorgänge im weitesten Sinne soll ein Gesteinskomplex eine Drucksteigerung erfahren. Die fest eingeschlossene Gasmenge mit einer Temperatur von z. B. 450° wird hierbei komprimiert. Der Druck soll hierdurch von 250 Atm. auf 300 Atm., also um einen verhältnismäßig kleinen Betrag steigen. Die Folge ist eine Zunahme der Löslichkeit um etwa das 3fache. Diese vermehrte Löslichkeit kann wieder den Anlaß zur Einstellung neuer Gleichgewichtszustände zwischen fester und gasförmiger Phase geben.

2. Transport von gasförmig gelöster Substanz (Vorgänge beim Druckausgleich im Gestein).

Eng verknüpft mit der Löslichkeit ist das Problem des Transports von gasförmig gelöster Substanz. Je mehr gelöst werden kann, um so mehr kann auch in einem bestimmten Zeitabschnitt transportiert werden. Die Bedingungen für einen weiten Transport sind gegeben, denn die Viskosität einer gasförmigen Lösung ist wesentlich kleiner als die einer wäßrigen Lösung unterhalb der kritischen Temperatur. Gesteine, die von wäßrigen Lösungen auf Grund der Kapillarkräfte nicht mehr durchflossen werden, sind für die Gasphase noch durchlässig.

a) *t* konstant, *p* veränderlich.

Wir erweitern unser voriges Beispiel und nehmen an, daß durch tektonische Vorgänge eine Druckverschiedenheit der Gasphase in verschiedenen Bereichen eines Gesteinskomplexes hervorgerufen wird. Die Temperatur sei in den druckunterschiedlichen Teilen gleich. Die Durchlässigkeit des Gesteins soll einen Druckausgleich erlauben. Die untersättigt gewordene Gasphase des zusammengepreßten Gesteins kann also Material aufnehmen und mit abnehmendem Druck auf dem Wege zum druckminderen Bereich des Gesteinskomplexes wieder aus-

scheiden. Auf diesem Wege können sich die jeweiligen Gleichgewichte einstellen und große Mengen gasförmig gelösten Materials transportiert werden.

Ein besonders krasser Fall ist gegeben, wenn Spalten aufreißen und für eine schnelle Druckentlastung sorgen. Der jetzt ablaufende Vorgang läßt sich mit unserm Autoklavenversuch vergleichen. Das ausströmende, druckentlastete Gas scheidet fast alles gelöste Material in den Spalten ab; nur der überhitzte Wasserdampf wird weiterbefördert und mit weiterem Vordringen zur Erdoberfläche kondensiert. Außerdem findet aber auch eine dauernde Druckverminderung in den Poren des Gesteins statt, bis sich ein dynamischer Gleichgewichtszustand zwischen abströmendem und zuströmendem Gas eingestellt hat. Durch diese Druckentlastung wird die Gasphase übersättigt und gelöstes Material sich ausscheiden, und zwar nach dem jeweils herrschenden Druck als flüssige Salzlösung oder als festes KCl.

Hieraus ist zu schließen, daß als Folge eines Stofftransportes durch Druckverschiebungen in gesättigten gasförmigen Lösungen immer eine gleichzeitige Ausscheidung der gelösten Phase in dem ursprünglichen sowie dem durch-Gestein erfolgt.

b) p konstant, t veränderlich.

Diese Bedingungen können in einem Gesteinskomplex in der Nähe eines Magmas verwirklicht sein. Ein Stofftransport ist nur durch Diffusion der gelösten Substanz möglich, und zwar von den heißeren Bereichen zu den weniger heißen. Da die Diffusionsgeschwindigkeit bei unseren Temperaturen noch verhältnismäßig gering ist, kann bei gleichbleibender Temperaturverteilung gasförmig gelöstes Material durch Diffusion in *größerer* Menge nur in langen Zeiträumen transportiert werden.

c) p und t veränderlich.

Wenn sowohl der Druck als auch die Temperatur sich ändert, werden die Überlegungen schwieriger. Solche Bedingungen werden in der weiteren Umgebung eines Magmas beim Abströmen gesättigter Gasphase in das Nebengestein verwirklicht sein. Weil zwar die Temperaturabnahme, nicht aber das Druckgefälle groß sein wird, kann das Gas beim Durchwandern des Nebengesteins über große Entfernungen schwach untersättigt sein. Das gelöste Material kann daher weit transportiert werden, bis es durch Druckentlastung aus der Gasphase austreten muß.

Es braucht nicht besonders betont zu werden, daß die Natur es uns nicht so einfach macht, die in der Gasphase ablaufenden Vorgänge zu übersehen. Als gasförmiges Lösungsmittel können neben Wasser andere leichtflüchtige Komponenten auftreten, wie HCl, HF, H_2S , SO_2 , CO_2 usw. Die Zahl der in der Gasphase gelösten Verbindungen ist um ein Vielfaches größer. Es werden immer einige die Löslichkeitsgrenze erreicht haben, andere werden gleichzeitig untersättigt sein. Die Dichte- und Temperaturkoeffizienten, d. h. die Assoziationszustände, werden unterschiedlich und außerdem von dem Mischungsverhältnis der einzelnen Komponenten abhängig sein.

Trotz der Vielzahl der möglichen Vorgänge scheint die Natur uns in einzelnen Fällen auch einfachere Beispiele für solche Löslichkeitsprobleme zu bieten, kennen wir doch zahlreiche Erscheinungsformen monomineralischer Abscheidungen. Ehe

man jedoch über das Verhalten solcher petrologisch wichtiger Stoffe, wie der Alkalien, der Schwermetalle, der Silikate usw. in diesem Zustandsbereich weitere Aussagen machen kann, müssen dafür mehr experimentelle Grundlagen beigebracht werden.

Zusammenfassung.

Die Löslichkeit von KCl in überkritisch erhitztem Wasser wird in einem Temperaturbereich von 400–500° und einem Druckgebiet bis 300 Atm. bestimmt. Als Druckgefäß wird ein 1 Liter fassender Autoklav verwendet, aus dem bei konstant gehaltener Temperatur nacheinander kleine Probemengen der gasförmigen Lösung über ein Gasauslaßventil in einem gekühlten V2A-Rohr aufgefangen und zur Gehaltsbestimmung abgetrennt werden. Die KCl-Bestimmung erfolgte im allgemeinen chemisch, bei kleinen Drucken und dementsprechend kleinen Mengen durch beigemengtes, künstlich radioaktives K^{42} mit einem Flüssigkeitszählrohr. Die Löslichkeit L steigt bei vorgegebener Temperatur t mit dem Druck p an, und zwar bei der 400°-Löslichkeitsisotherme stärker als bei den L -Isothermen höherer Versuchstemperatur (450°, 475° und 500°).

Weil nur Löslichkeiten bis maximal 1 g je Liter ausgewertet wurden, wurde das $\log L$, p -Diagramm in ein $\log L$, $\log \rho$ -Diagramm (ρ -Dichte) umgezeichnet und vorausgesetzt, daß die hierfür benutzten $p\phi t$ -Tabellen für reines Wasser noch für stark verdünnte Salzlösungen anwendbar sind. Der geradlinige Kurvenverlauf im doppeltlogarithmischen Diagramm zeigt an, daß für die Zunahme von L mit ρ eine Beziehung der Art $L = \text{const } \rho^n$ (n für KCl $\sim 3,2$) aufgestellt werden kann. Eine geringe Zunahme von L mit der Temperatur im Bereich von 400–500° bei konstant gehaltenen ρ -Werten ist aus einem $\log L$, t -Diagramm ersichtlich. Die ρ^n -Beziehung scheint weitgehend auch für die Löslichkeit von SiO_2 bei den Temperaturen 400° und 500° gültig zu sein ($n_{400^\circ} \sim 2,3$, $n_{500^\circ} \sim 1,73$). Die Ergebnisse der Löslichkeitsmessungen anderer Autoren an ähnlichen Systemen werden diskutiert und Beziehungen zu den eigenen Ergebnissen hergestellt.

Unter bestimmten Voraussetzungen für p und t lassen sich Schlüsse auf solche Vorgänge in der Erdrinde ziehen, die mit den beschriebenen Versuchsbedingungen vergleichbar sind bzw. den Ablauf von chemischen Reaktionen bei der Gesteinsumwandlung in bestimmter Richtung (Auflösung oder Abscheidung über die Gasphase) beeinflussen können.

Herr Prof. Dr. C. W. CORRENS hat in vielen anregenden Diskussionen das Interesse an den mit dem überkritischen Zustand zusammenhängenden petrologischen Problemen in mir erweckt und so diese Arbeit veranlaßt. Hierfür und für die große Anteilnahme an dem Fortgang der Untersuchungen danke ich ihm herzlich.

Literatur.

- [1] BOOTH, H. S., u. R. M. BIDWELL: Solubility measurements in the critical region. Chem. Reviews Bd. 44 (1949) S. 477–513. — [2] CENTNERSZWER, M. u. Mitarb.: Über kritische Temperaturen der Lösungen. Z. physik. Chem. Bd. 46 (1903) S. 427–501; Bd. 54 (1906) S. 689–706; Bd. 61 (1907/08) S. 356–376. — CENTNERSZWER, M.: Die kritischen Drucke der Lösungen. Z. physik. Chem. Bd. 55 (1906) S. 303–304. — [3] GILLINGHAM, TH. E.: The solubility and transfer of silica and other non-volatiles in steam. Econ. Geol. Bd. 43 (1948) S. 242–271. — [4] HANNAY, J. B., and J. HOGARTH: On the solubility of solids in gases (preliminary notice). Proc. Roy. Soc. Lond. Bd. 29 (1879) S. 324–326. — On the solubility of solids in gases. I. Proc. Roy. Soc. Lond. Bd. 30 (1879/80) S. 178–188. —

On the solubility of solids in gases,—II. Proc. Roy. Soc. Lond. Bd. 30 (1879/80) S. 484—489.—
[5] INGERSON, E.; Relation of critical and supercritical phenomena of solutions to geologic processes. Econ. Geol. Bd. 29 (1934) S. 454—470. — [6] KENNEDY, G. C.: The hydrothermal solubility of silica. Econ. Geol. Bd. 39 (1944) S. 29—36. — [7] KENNEDY, G. C.: Pressure-volume-temperature relations in water at elevated temperature and pressures. Amer. J. Sci. Bd. 248 (1950) S. 540—564. — [8] KENNEDY, G. C.: A portion of the system silica-water. Econ. Geol. Bd. 45 (1950) S. 629—653. — [9] MOREY, G. W., and E. INGERSON: The pneumatolytic and hydrothermal alteration and synthesis of silicates. Econ. Geol. Bd. 32 (1937) S. 607—701. — [10] MOREY, G. W., and J. M. HESSELGESSER: The solubility of some minerals in superheated steam at high pressures. Econ. Geol. Bd. 46 (1951) S. 821—835. — [11] MOREY, G. W., and J. M. HESSELGESSER: The solubility of quartz and some other substances in superheated steam at high pressures. Trans. Amer. Soc. Mechan. Engr. Bd. 73 (1951) S. 865 bis 872. — [12] NACKEN, R.: Die hydrothermale Mineralsynthese als Grundlage zur Züchtung von Quarzkristallen. Chemiker-Ztg. Bd. 74 (1950) S. 745—749. — [13] NIEUWENBURG C. J. VAN, u. P. M. VAN ZON: Semi-quantitative measurements of the solubility of quartz in supercritical steam. Recueil Trav. chim. Pays-Bas Bd. 54 (1935) S. 129—132. — [14] NIGGLI, P.: Die Gasmineralisatoren im Magma. Z. anorg. Chem. Bd. 75 (1912) S. 161. — Das Magma und seine Produkte. Leipzig 1937. — [15] ÖLANDER, A., and H. LIANDER: The phase diagram of sodium chloride and steam above the critical point. Acta chem. scand. (Københ.) Bd. 4 (1950) S. 1437—1445. — [16] SCHRÖER, E.: Untersuchungen über den kritischen Zustand. Z. physik. Chem. Bd. 129 (1927) S. 79—110. — [17] SPILLNER, F.: Hochgespannter Wasserdampf als Lösungsmittel. Chem. Fabrik Bd. 13 (1940) S. 405—416. — [18] STRAUB, F. G.: Steam turbine blade deposits. Univ. Illinois, Engng. Exp. Stat., Bull. Nr. 364 (1946). — [19] WYART, J.: Solubilité de la potasse dans la vapeur d'eau et cristallisation de la silice amorphe. Bull. Soc. franç. Minéral. Bd. 70 (1947) S. 325—330.

Dr. KARL JASMUND,

Mineral-Petrograph. Institut der Universität Göttingen, Lotzestr. 16/18.

Aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Göttingen
(Direktor: Prof. Dr. C. W. CORRENS).

Molybdänglanzkristall aus dem Basalt des Bühls bei Kassel.

Von

HEINRICH KÖSTER.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 14. Januar 1953.)

Im Basalt des Bühls — dem bekannten Vorkommen gediegenen Eisens — wurde von Herrn Baurat Dipl.-Ing. MILDE im Jahre 1907 ein etwa $9 \times 10 \times 3$ mm großer Molybdänglanzeinsprengling gefunden. Herr Baurat MILDE übergab seinen Fund Herrn Prof. CORRENS, der ihn mir zur weiteren Bearbeitung zur Verfügung stellte. Beiden Herren möchte ich für die freundliche Überlassung des Untersuchungsmaterials meinen Dank aussprechen.

Der Molybdänglanzkristall war in feinkörnigen Basalt eingewachsen. Ein Dünnschliff zeigte, daß es sich um einen feinkörnigen Feldspatbasalt handelt, wie ihn W. IRMER (1920) schon beschrieben hat.

An dem herauspräparierten Kristall zeigen sich unter dem Binokular verschiedene einspringende Winkel, die auf eine Zwillingbildung schließen lassen. Um die auftretenden Flächenformen zu ermitteln, wurde der Kristall am zweikreisigen Reflexionsgoniometer vermessen. Man kann danach an dem nach (0001) tafelig ausgebildeten Kristall 2 Teilindividuen unterscheiden, die mit ihren Basisflächen verwachsen sind. Beide Individuen werden neben der Basis c (0001) von der Pyramide s ($10\bar{1}5$) begrenzt; dabei bildet das eine Individuum eine durch die Basis c abgestumpfte gleichseitige hexagonale Pyramide, während das zweite in Richtung einer Nebenachse gestreckt ist. An diesem tritt auch noch die steilere Pyramide t ($10\bar{1}3$) untergeordnet auf.

Der gesamte Kristall läßt eine leichte Verbiegung und Aufblätterung erkennen, die auch an seinem Abdruck im Basalt sichtbar ist. In einer stereographischen Projektion fallen deshalb die Pole der Basisflächen nicht zusammen, sondern haben einen Abstand von rund 5° .

Unter Berücksichtigung dieser Abweichung ergibt die entsprechend korrigierte Projektion, daß beide Teilindividuen parallel der Basis verwachsen sind und ihre Nebenachsen Winkel von 30° miteinander bilden. Es handelt sich also um eine Verzwillingung, wie sie W. E. HIDDEN (1886) beschrieben hat, aber von C. HINTZE (Handb. f. Min.), P. RAMDOHR (1950) u. a. als nicht gesichert angesehen wurde.

Um etwaige Gehalte an fremden Elementen ermitteln zu können, wurde ein kleiner Molybdänglanzsplitter spektralanalytisch untersucht. Es wurde zunächst

besonderes Augenmerk auf Wolfram und Rhenium gegeben, da Wolfram wegen der Isomorphie von Molybdänglanz und Tungstenit im Molybdänglanzgitter zu erwarten sein sollte und Rhenium in norwegischem Molybdänglanz bis zu über 0,3% (GEILMANN u. Mitarb. 1948) gefunden worden ist. Während von beiden genannten Elementen nicht die geringsten Spuren nachzuweisen waren, fiel dagegen sogleich ein relativ hoher Eisengehalt auf.

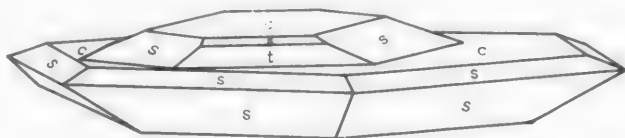


Abb. 1. Seitenansicht des Molybdänglanzkrystalls.

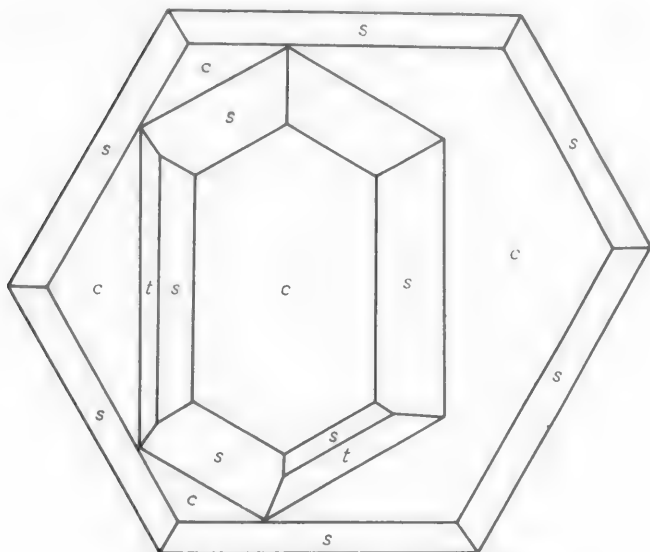


Abb. 2. Kopfbild des Molybdänglanzkrystalls.

Eine zweite halbquantitative Spektralanalyse¹ ergab einen Gehalt von etwa 0,3% Fe_2O_3 . Es würden also bei dem Molybdänglanz 6 Fe-Atome auf 1000 Mo-Atome kommen. — Eine Spektralanalyse des umgebenden Basaltes zeigte keinen Mo-Gehalt.

Für die Art der Eisenverteilung im Molybdänglanz kommen zwei Möglichkeiten in Betracht. Einmal könnten mikroskopisch kleine Einschlüsse von Magnetit-, Hämatit- oder Ilmenitkriställchen vorhanden sein, wie sie im Basalt selbst reichlich vorkommen. — Ilmenit schließt sich dabei sofort aus, weil im Molybdän-

¹ Sämtliche Spektralanalysen wurden mit einem Hilger-Quarz-Spektrographen E 1 durchgeführt. Der Spektrograph war für einen Wellenbereich von 2560—3720 ÅE justiert, so daß die Hauptnachweislinien aller in Betracht kommenden Elemente, besonders Mo, W und Re erfaßt werden konnten. Als Analysenlinien wurden Fe 3021,56 ÅE und 3021,07 ÅE verwendet.

glanz kein Titan nachzuweisen war. — Zum anderen könnte Fe^{+++} im Molybdänglantzitter Mo^{++++} vertreten. Für die erstere der Möglichkeiten spricht das Vorkommen von Magnetit und Hämatit im Basalt, für die zweite sprechen die ähnlichen Ionenradien von Fe^{+++} 0,67 ÅE und Mo^{++++} 0,68 ÅE. Eine Entscheidung dieser Frage war nicht möglich, da bei weiteren Untersuchungen der Kristall hätte zerstört werden müssen.

Literatur.

GEILMANN, W., G. LANGE u. H. BARTTLINGCK: Über den Rheniumgehalt einiger Molybdänglanzminerale. Neues Jb. Min. Mh. A (1945—48) S. 3—9. — HIDDEN, W. E.: Amer. J. Sci. Bd. 32 (1886) S. 204. — HINTZE, C.: Handbuch der Mineralogie, Bd. I/1, S. 410. — IRMER, W.: Der Basalt des Bühls bei Kassel und seine Einschlüsse. Abh. Senckenberg. Naturforsch. Ges. Bd. 37 (1920) S. 2. — RAMDOHR, P.: Die Erzminerale und ihre Verwachsungen, S. 631. 1950.

HEINRICH KÖSTER,

Mineral.-Petrograph. Institut der Universität Göttingen, Lotzestraße 16/18.

VALETON, I., Petrographie des süddeutschen Hauptbuntsandsteins. Mit 8 Textabbildungen	335
JASMUND, K., Löslichkeit von KCl in der Gasphase von überkritisch erhitztem Wasser. Mit 8 Textabbildungen	380
KÖSTER, H., Molybdänglankristall aus dem Basalt des Bühls bei Kassel. Mit 2 Textabbildungen	406

Für die nächsten Hefte sind zur Veröffentlichung vorgesehen:

- OTTO BRAITSCH: Tektonische Auswertung von Gefügediagrammen mittels Kugelprojektion.
- BRUNO BRÉHLER und HELMUT WINKLER: Die Struktur des K^2MgF^4 .
- WOLF von ENGELHARDT und WALTER TUNN: Über das Strömen von Flüssigkeiten durch Sandsteine.
- GERHARD FRENZEL: Die Erzparagenese des Katzenbuckels im Odenwald.
- HANS FÜCHTBAUER: Transport und Sedimentation der westlichen Alpenvorlandmolasse.
- HERMANN HARDER: Beitrag zur Petrographie und Genese der Hämatiterze des Lahn-Dill-Gebietes.
- HELGA HUFFMANN: Mineralogische Untersuchungen an fünf Bodenprofilen über Basalt, Muschelkalk und Buntsandstein.
- SIGMUND KORITNIG: Die Vorgänge bei der Kontaktbildung im Buntsandstein durch die Basalte der Blauen Kuppe und des Alpstein, Nordhessen.
- FRIEDRICH LIPPMANN: Über einen Keuperton von Mühlacker.
- FRIEDRICH WILHELM LOCHER: Ein Beitrag zum Problem der Tiefseesande im westlichen Teil des äquatorialen Atlantiks.
- HEINZ MEIXNER: Mineralogische Beobachtungen an Colemanit, Inyoit, Meyerhofferit, Tertschit und Ulexit aus neuen türkischen Boratlagerstätten.
- HANS MÜNZNER und PAULA SCHNEIDERHÖHN: Das Sehnenschnittverfahren.
- HORST PILLER: Über den Verwitterungszustand des Granitgruses vom Fliegenberg westlich Thiersheim (Fichtelgebirge) mit besonderer Berücksichtigung der Schwerminerale.
- EKKEHARD PREUSS: Die Ausleuchtung von Spektrographen mit Linsenrastern.
- PAULA SCHNEIDERHÖHN: Eine vergleichende Studie über Methoden zur quantitativen Bestimmung von Abrundung und Form an Sandkörnern (im Hinblick auf die Verwendbarkeit an Dünnschliffen).
- WOLFGANG SCHOTT: Über stratigraphische Untersuchungsmethoden in rezenten Tiefseesedimenten.
- ARNO SCHÜLLER: Eine natürliche Mineralsynthese von Montmorillonit im Nephelinbasalt des Großen Dolmar bei Meiningen (Rhön).
- HILMAR SCHUMANN: Konoskopische Interferenzfiguren bei Beobachtung im Auflicht an nicht-opaken Kristallen.
- IDA VALETON: Beitrag zur Petrographie des mittleren Muschelkalkes Süddeutschlands.
- KARL HANS WEDEPOHL: Der trachydoleritische Basalt (Olivin-Andesin-Basalt) des Backenberges bei Güntersen, westlich von Göttingen.
- HELMUT G. F. WINKLER: Struktur und Polymorphie des Eukrytits (Tief-LiAlSiO⁴) (Betrachtungen zur Polymorphie II).
- TILLMANN FRHR. VON WOLFF: Beschreibung einer leichtjustierbaren Guinier-Kamera für alle Winkeleinstellungen. Mit einem Anhang von FRIEDRICH LIPPMANN: Anwendungsmöglichkeiten der Guinier-Kamera nach v. WOLFF bei den röntgenographischen Tonuntersuchungen.

Unveränderter Nachdruck 1970

Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Gesamtherstellung: fotokop wilhelm weihert, Darmstadt

